

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CC. FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



**DEFECTOS SUPERFICIALES EN Au(001) GENERADOS
MEDIANTE BOMBARDEO IÓNICO Y
NANOINDENTACIÓN**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR Oscar Rodríguez de la Fuente**

Madrid, 2002

ISBN: 84-669-1759-4

Defectos superficiales en Au(001) generados mediante bombardeo iónico y nanoindentación

OSCAR RODRÍGUEZ DE LA FUENTE

Departamento de Física de Materiales
Universidad Complutense
Madrid

13 de marzo de 2002

Contenidos

1	Introducción	1
1.1	Presentación de la memoria	2
1.2	Defectos superficiales	2
1.2.1	Defectos en volumen	2
1.2.2	Defectos superficiales	3
1.2.3	Influencia de los defectos superficiales	5
1.3	Bombardeo iónico de superficies	8
1.4	Deformación plástica de superficies	10
1.5	Organización de la memoria	12
2	Sistema experimental y métodos de simulación	15
2.1	Descripción del sistema de ultra-alto vacío	16
2.2	El cañón de iones	21
2.2.1	Barrido del haz de iones	21
2.3	El microscopio de efecto túnel	23
2.4	Simulaciones de dinámica molecular	27
2.4.1	El potencial interatómico glue	29
2.5	Sumario	32
I	Bombardeo iónico	35
3	Bombardeo iónico a dosis bajas	37
3.1	Producción y difusión de defectos en superficies	38
3.1.1	Producción de defectos con iones de baja energía	38
3.1.2	Difusión de defectos en superficies	44
3.2	Resultados experimentales: defectos a bajas dosis	46
3.2.1	La superficie Au(001) reconstruída 5×20	46
3.2.2	Observación de los defectos tras el bombardeo iónico	49
3.3	Simulación de adátomos	51
3.3.1	Mecanismos de difusión de los adátomos	55
3.4	Simulación de vacantes superficiales	55
3.5	Difusión de vacantes	58
3.5.1	Simulaciones	58
3.5.2	Observaciones experimentales	59
3.6	Simulación de la formación de una depresión	62

3.6.1	Carácter bidimensional de las dislocaciones en las depresiones	62
3.7	Mecanismos de difusión de vacantes	64
3.7.1	Estimación de las energías de activación	70
3.8	Conclusiones	71
4	Comportamiento de las dislocaciones bidimensionales	75
4.1	Formación de una depresión: descripción en términos de dislocaciones	76
4.2	Reacciones y movimientos	78
4.2.1	Influencia de la temperatura	84
4.3	Dislocaciones bidimensionales: consideraciones teóricas	85
4.4	Crecimiento sobre los dipolos de dislocación	89
4.5	Nucleación y crecimiento de las islas de vacantes	92
4.6	Reactividad química de las depresiones	93
4.6.1	Adsorción en superficies deformadas	95
4.6.2	Deformaciones superficiales generadas por las depresiones	96
4.7	Conclusiones	98
5	Bombardeo iónico a dosis medias y altas	101
5.1	Islas de vacantes y defectos remanentes de las depresiones	102
5.1.1	Generación de defectos durante el crecimiento	103
5.2	Dominios de reconstrucción perpendiculares y zonas no reconstruídas	105
5.2.1	Origen de los dominios perpendiculares y de las zonas sin reconstruir	107
5.3	Bombardeo a altas temperaturas	109
5.4	Generación de múltiples niveles a dosis altas	110
5.5	Bombardeo iónico a alto flujo	111
5.6	Procesos de recuperación del daño	112
5.6.1	Influencia de la punta	113
5.7	Conclusiones	114
II	Nanonindentación	119
6	Defectos alrededor de nanoindentaciones	121
6.1	Procedimiento experimental	122
6.2	Daño producido por la nanoindentación	122
6.2.1	Generación de terrazas alrededor de nanoindentaciones	124
6.2.2	Evolución de la nanoindentación	126
6.3	Observación de “taburetes”	126
6.4	Estructura del “taburete”	130
6.5	Naturaleza del “taburete”	133
6.5.1	Escalón asociado al “taburete”	134

6.5.2	Estructura de un lazo disociado de vacantes	135
6.6	Generación del “taburete”	137
6.6.1	Generación de “taburetes” por bombardeo iónico y calentamiento	141
6.6.2	Generación y estructura de “taburetes” mediante simulación	142
6.7	Conclusiones	144
7	Interpretación del “taburete” mediante teoría de dislocaciones	149
7.1	Descripción general del método	151
7.1.1	Campo de tensiones producido por un segmento de dislocación	151
7.1.2	Autoenergía de un segmento de dislocación	153
7.1.3	Fuerzas entre dislocaciones	153
7.1.4	Efectos de superficie	154
7.2	Estabilidad del “taburete”	154
7.2.1	Disociación de una dislocación perfecta	155
7.2.2	Estructura de equilibrio del “taburete”	156
7.3	Posibles direcciones de las dislocaciones parciales	160
7.4	Distribución de formas en los “taburetes”	167
7.5	Ensanchamiento de las dislocaciones disociadas cerca de la superficie	169
7.6	Conclusiones	170
8	Conclusiones	175

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo introductorio de la memoria queremos resaltar la importancia que tienen los defectos que se encuentran en las superficies de los cristales. La existencia de fenómenos que tienen lugar exclusivamente en las superficies y el auge de la nanotecnología justifican un estudio detallado de este tipo de defectos, pues de forma análoga a lo que ocurre en el volumen, influyen e incluso controlan diversas propiedades de los materiales. Mostramos aquí algunos ejemplos que así lo demuestran. A continuación repasamos brevemente el estado actual de los dos procedimientos de introducción de defectos en superficies de que trata el trabajo que hemos desarrollado: bombardeo iónico y deformación plástica de superficies. Recordamos que el primero, mediante la generación de defectos controlable según parámetros experimentales, es una potente herramienta para modificar la morfología de las superficies y, como consecuencia, muchas de sus propiedades. Por ello, es muy conveniente conocer en primer lugar la estructura, evolución y propiedades de los defectos creados. Por otro lado, también consideramos que las propiedades mecánicas de las superficies y los defectos generados durante la deformación plástica de las mismas merecen un estudio detallado, por el desconocimiento existente sobre ellas y por las interesantes conclusiones que se pueden obtener.

1.1 Presentación de la memoria

En esta memoria presentamos los resultados más relevantes del trabajo desarrollado durante la realización de la tesis doctoral llevada a cabo en el Laboratorio de Física de Superficies de la Universidad Complutense. El tema principal de nuestro estudio han sido los defectos superficiales generados mediante bombardeo iónico y nanoindentación. La superficie sobre la que se han realizado la mayoría de los estudios ha sido Au(001), y también, en menor medida, Pt(001). Para dichas investigaciones se ha utilizado Microscopía de Efecto Túnel (STM) y otras técnicas de estudio de superficies, así como simulaciones de Dinámica Molecular.

1.2 Defectos superficiales

1.2.1 Defectos en volumen

Es bien sabido que los defectos en el volumen controlan en buena parte las características de los materiales [1]. Esto es especialmente cierto en el caso de las dislocaciones y las propiedades mecánicas, pero existen otras propiedades físicas que también se ven severamente afectadas por la presencia de defectos en el volumen. Es más, algunas propiedades de la física del estado sólido son sensibles a muy bajas concentraciones de defectos. Se considera un defecto cristalino aquella región del cristal donde las posiciones atómicas difieren de las del cristal perfecto. Podemos clasificar los defectos según su dimensionalidad, y tendremos, entre otros, *vacantes* o *intersticiales* como defectos puntuales, *dislocaciones* como defectos lineales y *faltas de apilamiento* como defectos planares. Éstos son sin duda los ejemplos más característicos e importantes que podemos encontrar entre las diferentes clases de defectos cristalográficos, y que de una u otra manera pueden influir decisivamente en las propiedades físicas de los materiales.

Así, las vacantes (defectos que encontramos incluso en equilibrio termodinámico), son responsables de la alta conductividad eléctrica observada en los cristales iónicos. También en este tipo de sólidos existen una clase de defectos sustitucionales (los llamados *centros de color*), que alteran notablemente la estructura electrónica local y dan lugar a líneas de absorción que aportan a estos cristales un color característico.

Otro ejemplo paradigmático de cómo los modelos del cristal perfecto son incapaces de explicar ciertas propiedades físicas observadas, es el de la extrema ductilidad *experimental* observada en los cristales reales metálicos en relación a la que cabría esperar de los modelos teóricos. Esta discrepancia, que llegó a ser un profundo misterio durante años, fue resuelta finalmente en base a la existencia de dislocaciones en el cristal. Estos defectos, al contrario que las vacantes, no se encuentra en equilibrio termodinámico, pero en la práctica los encontramos en todos los sólidos y es bien conocido que controlan sus propiedades mecánicas.

Tras estudiar con detalle desde hace tiempo los defectos en volumen, se ha aprendido razonablemente a controlar su introducción para modificar a voluntad las propiedades de los materiales “volúmicos” que de ellos dependen según la aplicación que vayan a desempeñar. Con el templado (que es posiblemente la técnica más antigua), se pueden introducir en el volumen una alta concentración de vacantes y sus agregados, e influir, por ejemplo,

sobre las propiedades mecánicas o eléctricas del metal. Con la deformación repetitiva se generan principalmente numerosas dislocaciones, que pueden, según el caso, interaccionar fuertemente entre ellas y bloquear el flujo plástico, endureciendo el material (es el llamado *work hardening*). Otra técnica clásica de introducción de defectos en el volumen es la irradiación con distintos tipos de partículas (iones, partículas α , neutrones, fotones, etc...). Dependiendo de la partícula introducida y de su energía se crean distintos tipos de defectos que modifican el material de diferentes maneras: ópticamente, mecánicamente, etc...

La caracterización de estos defectos y de las nuevas propiedades introducidas en los cristales se lleva a cabo con distintas técnicas experimentales. Quizá la más importante sea la microscopía electrónica de transmisión, con la que se pueden visualizar directamente dislocaciones, por ejemplo. Otras técnicas ópticas también ponen de manifiesto la existencia de defectos, así como medidas eléctricas, por la dependencia que puede mostrar la resistividad a bajas temperaturas respecto a la concentración de vacantes.

1.2.2 Defectos superficiales

Antes de pasar a justificar el estudio detallado de los defectos superficiales, es necesario convencer de la importancia que las superficies en sí mismas tienen a la hora de explicar multitud de fenómenos observados de forma habitual. Las superficies están cada vez más presentes en la Ciencia de Materiales, y nos las encontramos “de forma natural” principalmente por dos razones:

- **Nanotecnología:** el tamaño de muchos de los materiales y dispositivos tecnológicamente importantes (por ejemplo en microelectrónica) es cada vez más reducido, por lo que tienen una mayor superficie *específica* (además de intercaras). Se puede decir que muchos dispositivos actuales son exclusivamente “superficies”, y por lo tanto el estado de éstas va a controlar ineludiblemente las propiedades de los primeros.
- **Fenómenos superficiales:** muchas propiedades y fenómenos fisicoquímicos se desarrollan casi exclusivamente en la superficie (catálisis, corrosión, crecimiento, etc...). Aunque el material sea volúmico, con una baja relación superficie-volumen, es su superficie la que controla las propiedades antes citadas. Por tanto, el estado de ésta, su densidad de defectos, etc..., análogamente a lo que ocurre en el volumen, de nuevo va a controlar dichas propiedades.

De lo dicho anteriormente es fácil suponer que los defectos superficiales pueden tener gran importancia sobre las propiedades de los materiales anteriormente mencionados. Ejemplos de defectos superficiales son escalones, *kinks*, vacantes o adátomos con sus correspondientes aglomerados (islas de vacantes o de adátomos), dislocaciones de superficie o emergentes en la misma, etc... (figura 1.1).

Además del desconocimiento generalizado que existe sobre ellos en relación a los defectos de volumen (lo que ya les otorga un interés puramente científico), existen razones prácticas, con vistas a aplicaciones tecnológicas, que justifican sobradamente un estudio detallado de los defectos superficiales. Éste se puede llevar a cabo de dos diferentes maneras dependiendo de la motivación seguida:

- **Estudio intrínseco:** Entender los defectos en sí y llegar a controlarlos nos ayudará a mejorar las propiedades fisicoquímicas de los materiales y dispositivos antes men-

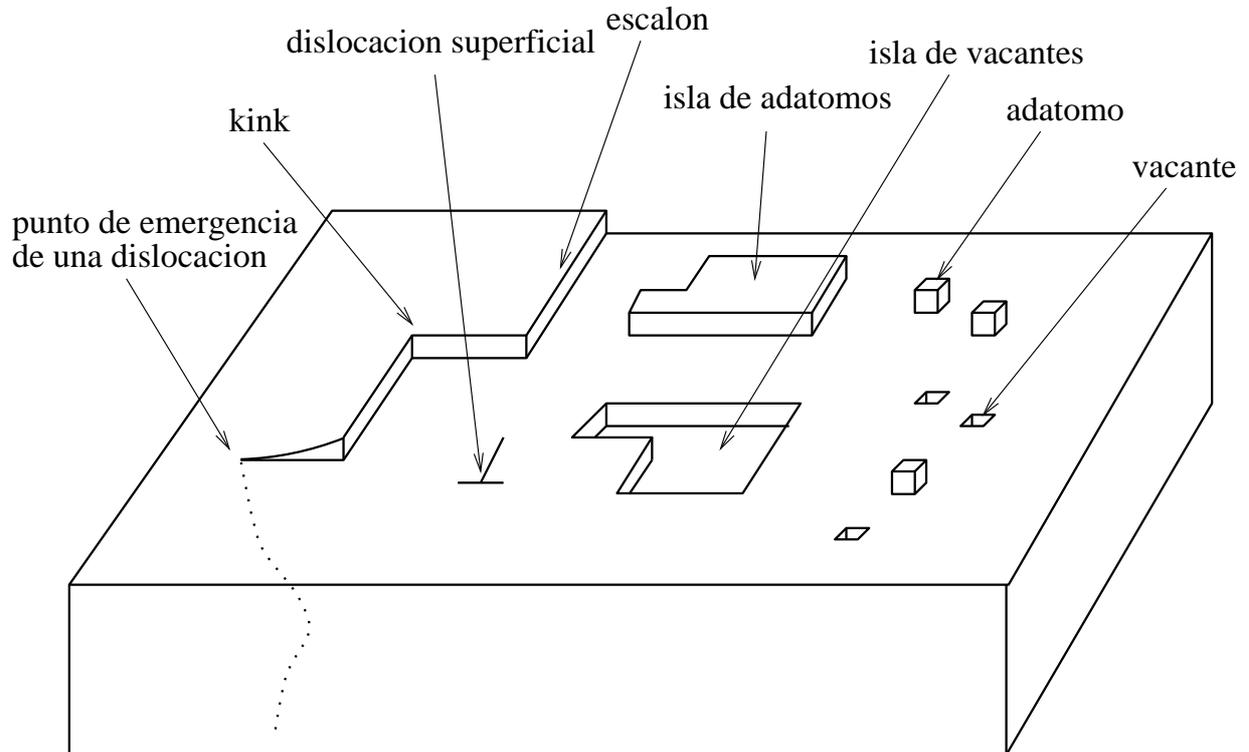


Figura 1.1: Figura esquemática donde se muestran algunos de los defectos que podemos encontrar en una superficie. Vemos adátomos y vacantes, con sus correspondientes agregados (islas de adátomos y de vacantes). Los escalones, con sus “kinks”, son defectos muy extendidos. Es también usual encontrarse dislocaciones superficiales, esto es, que sólo existen en las últimas capas. Se originan principalmente cuando se crece una capa con un parámetro de red diferente al del sustrato. También pueden emerger en la superficie dislocaciones procedentes del volumen que, en caso de poseer carácter helicoidal, dan lugar a un escalón (como es el caso en el esquema). Por último, aunque no se muestra en la figura, también pueden existir defectos en la reconstrucción cuando ésta tiene lugar, como podrían ser las fronteras entre diferentes dominios.

cionados. Esto justifica un estudio intrínseco, sin necesidad de estar motivado por ningún problema concreto y particular.

- **Estudio “obligado”:** Aunque en principio no se esté interesado en los defectos superficiales en sí, éstos son generados de forma inevitable durante ciertas manipulaciones o tratamientos de las superficies (creación de vacantes durante la limpieza por bombardeo iónico, generación de dislocaciones durante las nanoindentaciones, etc...). Por tanto, entender bien su generación y sus características nos ayudará a realizar y entender mejor las manipulaciones o tratamientos.

1.2.3 Influencia de los defectos superficiales

A continuación se citarán algunos ejemplos ilustrativos de la influencia de los defectos superficiales en diversas propiedades fisicoquímicas.

Propiedades electrónicas

Se puede considerar que la introducción de un defecto en un sistema modifica en primer lugar sus propiedades electrónicas, y a partir de ese momento se establecen cambios en el resto de las propiedades físicas o químicas. De esta manera, para localizar el origen de cualquier nueva característica aparecida tras la generación de un defecto, nos podemos remontar a la modificación local de la estructura electrónica alrededor de dicho defecto. Así, por ejemplo, se han detectado [2] distintos estados electrónicos locales asociados a islas de cobalto sobre Cu(111) según sea su modo de apilamiento sobre el sustrato (según posean o no una falta de apilamiento en la interfase isla-sustrato).

Un ejemplo clásico es el de la aparición de estados electrónicos confinados. Las superficies compactas de los metales nobles (Au, Cu y Ag) poseen estados localizados, confinados en el plano de la superficie. Pero además, puede ocurrir que los escalones, como defectos lineales que son, los confinen también lateralmente. Esto se ha demostrado en superficies vicinales, con una gran densidad de escalones paralelos y terrazas estrechas. Así, por ejemplo, en Cu(111) [3] y Au(111) [4] ha sido detectado, mediante STM y fotoemisión resuelta en ángulo, el confinamiento por los escalones de los estados electrónicos en las terrazas.

Propiedades reactivas

Una gran variedad de fenómenos químicos en superficie, dentro de campos como la catálisis o la corrosión, no sólo dependen sino que están controlados por los defectos superficiales [5]. Ya en 1925 Taylor formuló la idea de los “centros activos” en las superficies [6], lugares con átomos infracoordinados donde tendrían lugar las reacciones químicas. Su naturaleza ha sido motivo de especulación hasta hace bien poco, y está siendo en los últimos años cuando se está comenzando a estudiar y entender por primera vez a escala atómica el comportamiento y la influencia de dichos centros ante procesos de quimisorción o disociación de moléculas [7, 8, 9]. El principal interés de estas investigaciones, realizadas sobre catalizadores modelo, reside en la naturaleza de los catalizadores reales. Éstos consisten en muchos casos en nanopartículas metálicas depositadas sobre sustratos (metálicos o aislantes), sobre las cuales tienen lugar los procesos catalíticos. Y estas nanopartículas



Figura 1.2: Islas de plata de tamaño nanométrico, que forman una red con un cierto orden hexagonal. En el recuadro se muestra la transformada de Fourier de la imagen. El crecimiento de dos monocapas de plata sobre la superficie Pt(111) genera una red de dislocaciones de desajuste (“misfit dislocations”) por la diferencia entre los parámetros de red. La posterior evaporación de aproximadamente media monocapa más de plata produce la estructura mostrada en la imagen, gracias a la nucleación y crecimiento preferente de las islas en las dislocaciones de desajuste. Se trata de un buen ejemplo para demostrar la capacidad de los defectos superficiales para generar nanoestructuras. De la referencia [13].

son, por su reducido tamaño, intrínsecamente defectuosas, con gran densidad de escalones, *kinks*, etc... Entender sobre sistemas modelo o mediante cálculos teóricos el papel de estos defectos en la reactividad química ayuda a comprenderlo mejor también sobre los catalizadores reales, y así se ofrece la posibilidad de mejorar sus propiedades.

Otra línea que está gozando en los últimos tiempos de gran interés es la reactividad química ofrecida por superficies deformadas, pues en ciertos casos, se ha demostrado que ésta aumenta [9, 10, 11] cuando la red se encuentra expandida. A pesar de que desde hace tiempo se sabe que la deformación de una superficie puede acelerar su corrosión, no ha sido hasta hace bien poco que se ha comenzado a entender en profundidad.

Propiedades de crecimiento

Es necesario recordar que el crecimiento de los cristales tiene lugar precisamente por la difusión y aglomeración de defectos sobre su superficie, pues defectos son, en último término,

los adátomos. Pero además, la calidad de las películas delgadas e interfases producidas por técnicas de crecimiento epitaxial depende en gran medida de los defectos en ellas existentes. Es más, las características del crecimiento se ven fuertemente influenciadas por la presencia previa de defectos superficiales en los substratos. Es conocido desde hace tiempo que una dislocación helicoidal emergente es un lugar de nucleación preferente en la superficie, con la consiguiente aparición de los clásicos escalones en espiral. Por poner otro ejemplo, una densidad homogénea de escalones puede facilitar el crecimiento suave capa a capa frente al tridimensional.

Una interesante aplicación que ofrecen los defectos superficiales es la fabricación de nanoestructuras. Como ejemplo ilustrativo podemos citar que una distribución ordenada de dislocaciones superficiales, como nos ofrece de forma natural la superficie Au(111), sirve como “molde” para crecer sobre él una red ordenada de islas de níquel [12]. Mostramos un ejemplo equivalente en la figura 1.2, aunque en este caso en el sistema Ag/Pt(111) [13].

Transiciones de fase

Existen en las superficies una gran variedad de transiciones de fase íntimamente relacionadas con los defectos. Un ejemplo clásico es el de la transición rugosa [14], en la que la energía libre de formación de escalones a partir de una determinada temperatura se hace nula y la superficie se vuelve rugosa de forma espontánea. También podemos hacer mención a las superficies vicinales, cuyo delicado equilibrio energético favorece en muchos casos una transición hacia el desorden de una forma similar a la anterior. Otro ejemplo ilustrativo es el de la transición sólido-líquido en sistemas bidimensionales [15]. Las teorías de tipo Kosterlitz-Thoules proponen que el paso de una fase a otra es debida a la disociación de dipolos de dislocación bidimensionales, lo que provoca la aparición del desorden orientacional.

Propiedades mecánicas

Es innegable que la mera existencia de una superficie o intercara ejerce en su cercanía una gran influencia sobre las propiedades mecánicas. De forma simplificada, una superficie limita o restringe el movimiento de las dislocaciones, con las consecuencias que ello puede tener en las propiedades plásticas del material. Si a ello le añadimos, por un lado, la existencia de *fuerzas imagen* y, por otro, el papel (bastante desconocido) que una superficie puede tener en la nucleación, anclaje o incluso desaparición de dislocaciones, se pueden esperar una serie de fenómenos muy interesantes. Existen pruebas de que el estado de la superficie influye sobre las propiedades mecánicas de todo el cristal [16]. Una capa de óxido, por ejemplo, puede repeler las dislocaciones, impidiéndolas salir hacia fuera de la superficie. Y sabemos que la restricción a la libre circulación del flujo plástico influye decisivamente en las propiedades mecánicas del cristal.

Aunque se volverá a mencionar más adelante, queremos resaltar aquí también que la existencia previa de defectos superficiales pueden ejercer cierta influencia (y en algún caso así se ha demostrado experimentalmente) sobre las propiedades mecánicas de las superficies. Así, por ejemplo, parecen existir indicios de que las regiones cercanas a escalones superficiales son más blandas que las terrazas alejadas de los mismos [17], aunque las razones no están todavía claras.

1.3 Bombardeo iónico de superficies

Una vez convencidos del interés que tiene el estudio detallado de los defectos superficiales, se entenderá fácilmente que es necesario desarrollar y disponer de las técnicas experimentales adecuadas capaces de generar dichos defectos de forma controlada.

Como ya se mencionó anteriormente, la tecnología moderna depende de materiales sobre cuyas propiedades se ha de tener un control preciso. El bombardeo iónico es desde hace ya tiempo una herramienta muy válida para modificar de forma controlada la superficie de un material y las regiones cercanas a ésta [19]¹. Por ejemplo, en todas las líneas de producción de circuitos integrados hay sistemas de implantación iónica de dopantes para modificar, entre otras cosas, las propiedades electrónicas de los semiconductores. Los haces iónicos también sirven para cambiar a placer las propiedades mecánicas, tribológicas, químicas, ópticas, etc..., de metales, compuestos intermetálicos, materiales cerámicos o polímeros. También es una técnica muy usada para limpiar superficies en ultra-alto vacío, arrancando las impurezas de la superficie y combinándola con calentamientos posteriores que restablecen el orden estructural. Por otro lado, el bombardeo iónico de baja energía, combinado con el crecimiento por deposición en ultra-alto vacío (IBAD), también ha demostrado ser una herramienta eficaz para mejorar las propiedades de películas delgadas. Por otro lado, una de las consecuencias del bombardeo iónico es la expulsión de átomos fuera del sólido (*sputtering*), lo que se puede aprovechar como fuente de material para el crecimiento de láminas delgadas. También puede explotarse este fenómeno para analizar la composición química del material bombardeado, analizando con un espectrómetro de masas la naturaleza de los átomos expulsados.

Pero por lo que a nosotros y nuestro trabajo respecta, el bombardeo iónico es además una herramienta muy adecuada para introducir defectos a nivel atómico y de forma controlada en una superficie. Como ocurre de forma general, hasta ahora se han estudiado más intensamente los defectos producidos por el bombardeo iónico en el volumen que en la superficie. Se ha observado en ciertos casos que la producción de daño por el impacto individual de un ión sobre una superficie no puede explicarse de forma análoga a la del interior del sólido [20, 21, 22]. Esto puede ser especialmente cierto a bajas energías, donde la producción de daño es mayor que la que se esperaría en el volumen gracias a diferentes mecanismos colectivos o al desplazamiento de átomos interiores hacia la superficie. Pueden existir pues peculiaridades propias del daño superficial, que justifica una investigación específica de la influencia de una superficie libre en la generación de defectos. Como es de esperar, las características físicas y la morfología de dichos defectos dependen de parámetros experimentales como la energía del ión incidente, la temperatura o el ángulo de incidencia.

Tan interesante o más que investigar el daño individual de un impacto iónico es estudiar la evolución de la morfología de la superficie con la dosis. Para ello, a los factores implicados anteriormente citados hay que añadir el flujo y la dosis total recibida. Evidentemente, el daño observado en una superficie es el resultado de la recombinación y difusión de las especies generadas durante cada uno de los impactos. Por ello, para entender o modelizar correctamente la morfología del daño producido por el bombardeo iónico es necesario

¹Nos referiremos en general al bombardeo con iones individuales. Dejamos a un lado el bombardeo con agregados (*clusters*), por poseer esta técnica unas peculiaridades especiales que, por otro lado, pueden resultar muy interesantes.

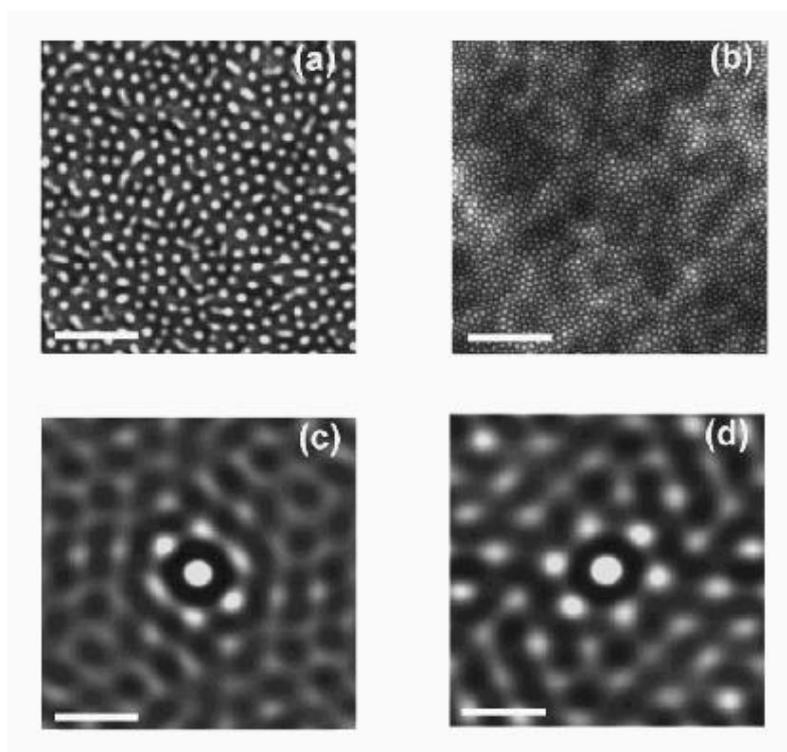


Figura 1.3: En esta figura mostramos una de las posibilidades más interesantes del bombardeo iónico: la generación de nanoestructuras. Las dos figuras superiores muestran la topografía, obtenida mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM), de la superficie Si(001) bombardeada con iones Ar^+ con una energía de 1.2 keV bajo incidencia normal. La imagen superior izquierda ha sido bombardeada durante 6 minutos y la de la derecha durante 960 minutos. En ambos casos se observa la formación de una red ordenada de nanocristales de silicio, cuyo orden hexagonal se demuestra en sus correspondientes funciones de autocorrelación en los paneles inferiores. De la referencia [27].

conocer con cierto detalle los procesos de migración de los defectos generados. Así, de la forma en que se difunden los adátomos, vacantes o sus agregados, van a depender las características del daño final. La complejidad expuesta por muchos procesos de migración puede añadir una tremenda dificultad al estudio de los defectos observados finalmente.

A altas dosis, entendiendo como tales aquellas que arrancan de la superficie el equivalente a muchas monocapas de material, se puede llegar a generar superficies nanoestructuradas, creando una red ordenada de cráteres o de ondulaciones periódicas (*ripples*) [23, 24, 25]. También se puede utilizar para formar una red de nanoestructuras puntuales en semiconductores [26, 27], como se muestra en la figura 1.3. Se abre de esta manera la posibilidad de utilizar esta técnica para nanoestructurar superficies "a medida" controlando las condiciones experimentales.

A medias dosis, tras arrancar menos de una monocapa, y quizás también motivados por el interés en preparar superficies nanoestructuradas, se han realizado diversos estudios sobre la morfología y propiedades de los defectos producidos, que generalmente son islas

de vacantes o de adátomos [28, 29, 30, 31, 32]. Por el contrario, a bajas dosis los estudios realizados son más escasos, limitados principalmente al estudio del daño producido por cada ión incidente [22].

1.4 Deformación plástica de superficies

Probablemente sean las propiedades mecánicas de una superficie las que realmente peor se conocen, aún cuando la miniaturización de los dispositivos y materiales tecnológicos está obligando a conocer de forma detallada fenómenos como la *nanodureza*, la generación de dislocaciones y grietas en superficie, la nanotribología, etc... Por ejemplo, la rotura o levantamiento de una lámina delgada (fallo que puede tener lugar en las metalizaciones en los microcircuitos) puede deberse a la aparición de grietas o agujeros. Es en muchos casos un problema esencialmente mecánico, aunque con la dificultad añadida del reducido tamaño de los dispositivos, que, como mencionamos anteriormente, condiciona su comportamiento plástico. Por ejemplo, el tratamiento correcto de las fuerzas imagen, que en general reviste una especial dificultad, puede ser imprescindible en los dispositivos nanométricos². Además, el papel que la superficie ejerce a la hora de limitar el movimiento o facilitar la nucleación de dislocaciones complica el estudio, y definitivamente, diferencia el comportamiento de las dislocaciones cercanas a una superficie respecto al que poseen en el volumen.

Otra cuestión poco conocida es la influencia de los defectos superficiales en las propiedades mecánicas de las superficies, e incluso de las del volumen (es decir, cómo influyen en las propiedades mecánicas de *todo* el cristal, no sólo de su superficie). Así, se han obtenido indicios de cómo los escalones superficiales pueden reducir la dureza de una superficie [17, 33, 18]. Por otro lado, las superficies y/o sus defectos (por ejemplo los escalones) pueden ser lugares donde la nucleación de dislocaciones o grietas se ve facilitada para después propagarse hacia el volumen y provocar la ruptura del material. Es indiscutible el papel fundamental que la superficie y sus defectos tienen por ejemplo en los fenómenos de corrosión bajo tensión (*stress corrosion cracking*), donde el material (su superficie) se ve expuesto a una atmósfera químicamente reactiva y su ruptura se acelera.

Pero no es necesario añadir defectos a una superficie para aportar complejidad al problema. Repetimos que incluso la superficie perfecta, libre de defectos, posee unas propiedades mecánicas diferenciadas, especiales y difíciles de tratar. Así, los fenómenos de deformación plástica, especialmente los incipientes, no se comprenden muy bien. El auge de la nanotribología y la nanoindentación también justifica un mejor conocimiento de los primeros estadios de contacto entre dos superficies sólidas. De esta manera, no es sólo interesante conocer la influencia de los defectos superficiales en las propiedades mecánicas, sino *qué tipos de defectos* aparecen durante un proceso de deformación plástica. Una pregunta tan sencilla como *¿qué ocurre cuando ponemos dos sólidos en contacto?* está todavía lejos de ser resuelta en detalle a escala atómica. Es éste un campo con un conocimiento todavía muy escaso, y merece la pena realizar un esfuerzo para lograr un mejor entendimiento

²Aunque se explicará con más detalle en el último capítulo, conviene mencionar aquí que el tratamiento de las fuerzas imagen en superficies con dislocaciones es similar al de las cargas imagen en electromagnetismo. Se trata de un problema de frontera (la superficie), sobre la que es necesario eliminar la componente normal de la tensión, pues por definición una superficie se encuentra libre en esa dirección.

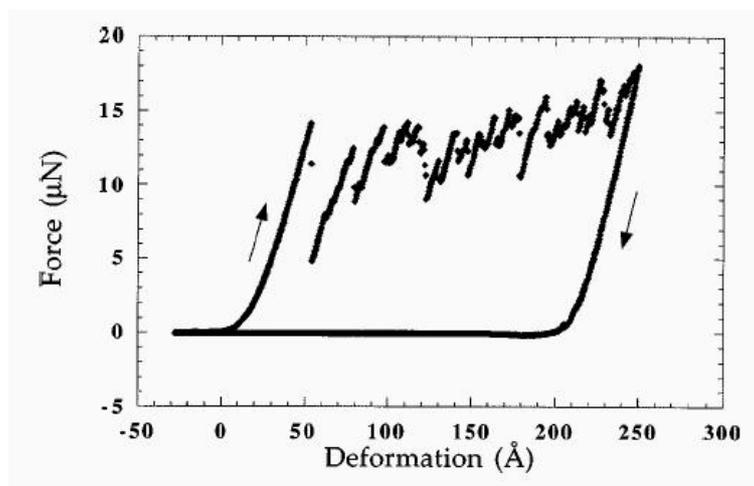


Figura 1.4: Ciclo de carga frente a desplazamiento durante una prueba de nanoindentación de alta resolución sobre Au(111), pasivada con una monocapa orgánica para evitar fenómenos de adhesión. Los 50 Å iniciales de desplazamiento, ajustables a un comportamiento Hertziano, muestran la respuesta elástica de la superficie. A partir de ahí se producen saltos discontinuos, indicativos de la actividad plástica que tiene lugar y atribuibles a la generación, interacción y movimiento de dislocaciones en las proximidades del punto de indentación. De la referencia [17].

de algo tan fundamental y desconocido como puede ser, por ejemplo, la aparición de los primeros fenómenos de deformación plástica en una superficie a escala atómica. En la figura 1.4 se muestra una curva de carga durante una prueba de nanoindentación de alta resolución [17]. En ella se observa cómo durante los aproximadamente primeros 50 Å de desplazamiento de la punta con la que se aplica la carga a la superficie, ésta responde de forma elástica, con un comportamiento de tipo Hertziano. A partir de ahí entramos en la etapa plástica, donde tienen lugar múltiples saltos en la fuerza aplicada, que los autores han atribuido a la generación y multiplicación de dislocaciones. Sin embargo, la caracterización precisa de estos saltos (qué número y tipo de dislocaciones son generadas, en qué planos de deslizamiento se mueven, cuál es su estructura...) es algo que se desconoce en la actualidad.

Por otro lado, es cada vez más frecuente usar técnicas de nanoindentación para caracterizar propiedades mecánicas de superficies y láminas delgadas. Para una completa interpretación de estas pruebas es conveniente saber qué tipos de defectos son generados durante la carga. Ésta es otra razón para justificar un estudio de la generación de defectos en superficie mediante aplicación de carga: ofrecen una guía adecuada para después interpretar correctamente las pruebas de nanoindentación.

Centrándonos en el tema concreto de los estadios iniciales de deformación plástica, hay que decir que probablemente son las simulaciones las que ofrecen la mayor parte de la información de que hoy en día disponemos [34, 35, 36, 37]. En cambio, existen pocos trabajos que traten de resolver experimentalmente estos mismos mecanismos incipientes de deformación a escala atómica.

1.5 Organización de la memoria

En este primer capítulo hemos justificado el estudio de los defectos superficiales, y nos hemos basado en la importancia e influencia que éstos tienen en diferentes fenómenos fisicoquímicos, entre los cuales ya se han mostrado ciertos ejemplos significativos. También hemos presentado los últimos y más importantes resultados de los campos que más relación tienen con nuestro trabajo, como es la generación de defectos con bombardeo iónico de baja energía y nanoindentación.

Antes de exponer nuestros resultados originales, en el capítulo 2 mostramos las principales características del sistema experimental de ultra-alto vacío, así como las mejoras que hemos llevado a cabo en él. Más adelante se presentan y explican también brevemente los métodos de simulación que hemos usado para ayudar a interpretar algunos de los resultados experimentales.

En los capítulos siguientes pasamos a exponer los resultados obtenidos dividiéndolos en dos partes: bombardeo iónico y nanoindentación. En la parte referida al bombardeo iónico mostramos los resultados que hemos obtenido desde muy bajas hasta muy altas dosis. Se exponen las principales observaciones y se interpretan los resultados, en ocasiones apoyándonos en simulaciones atomísticas. Tras la ineludible descripción de las peculiares características de la superficie reconstruida bajo estudio, Au(001)-5×20, estudiamos la generación, comportamiento y propiedades de los primeros defectos que identificamos a muy bajas dosis, y que caracterizamos como dipolos de dislocación bidimensionales en la última capa de la superficie Au(001). También analizamos la aparición de estos defectos durante experimentos de crecimiento por evaporación de oro. A continuación seguimos estudiando la continua aparición de nuevos defectos según aumenta la dosis de bombardeo (defectos relacionados con dislocaciones bidimensionales, dominios perpendiculares de la reconstrucción o zonas donde ésta ha desaparecido) hasta llegar con muy altas dosis a la aparición de cráteres con múltiples niveles, que pueden llegar a formar una red con un cierto orden a dosis todavía mayores. Todos estos modelos nos han permitido proponer un modelo de creación de defectos por bombardeo iónico en la superficie Au(001).

En la segunda parte se muestran los resultados referentes a nanoindentación, realizados con la punta del microscopio de efecto túnel. Durante la posterior exploración de la región alrededor de la nanoindentación (que se hace con el mismo aparato), se estudia en primer lugar la morfología y propiedades del punto de nanoindentación, para pasar a describir los defectos que aparecen alrededor de él. Entre ellos, se estudia con especial detalle un nuevo tipo de defecto que hemos interpretado como un semilazo de dislocación disociado emitido desde el punto de indentación. Mostramos así mismo cómo simulaciones de dinámica molecular reproducen la generación de este defecto. Tras su caracterización, usamos teoría de dislocaciones para entender su estabilidad y ofrecer un valor de la densidad de energía de la falta de apilamiento en el oro.

Finalmente se exponen las conclusiones más importantes del trabajo desarrollado.

Bibliografía

- [1] F. Agulló-López, C.R.A. Catlow and P.D. Townsend, *Point defects in materials* (Academic Press, London, 1988).
- [2] A. L. Vázquez de Parga, F. J. García-Vidal and R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4365 (2000).
- [3] O. Sánchez, J.M. García, P. Segovia, J. Álvarez, A.L. Vázquez de Parga, J.E. Ortega, M. Prietsch and R. Miranda, *Phys. Rev. B* **52**, 7894 (1995).
- [4] A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Pérez-Dieste, V. Repain, S. Rousset, F.J. García de Abajo and J.E. Ortega, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 107601 (2001).
- [5] G.A. Somorjai, *Surface Chemistry and Catalysis*, (Wiley, New York, 1996).
- [6] H.S. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **108**, 105 (1925).
- [7] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, *Science* **273**, 1688 (1996).
- [8] J. Wintterlin, S. Völkening, T.V.W. Janssens, T. Zambelli, G. Ertl, *Science* **278**, 1931 (1997).
- [9] M. Gsell, P. Jakob and D. Menzel, *Science* **280**, 717 (1998).
- [10] M. Mavrikakis, B. Hammer and J.K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2819 (1998);
- [11] J. de la Figuera, K. Pohl, A.K. Schmid, N.C. Bartelt and R.Q. Hwang, *Surf. Sci. Lett.* **415**, L993 (1998).
- [12] D.D. Chambliss, R.J. Wilson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1721 (1991).
- [13] H. Brune, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 121 (1998).
- [14] W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **243**, 299 (1951).
- [15] Un resumen de todas estas teorías se puede encontrar en Katherine J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161 (1988).
- [16] F.R.N. Nabarro, *Theory of crystal dislocations*, (Dover, New York, 1987).
- [17] J.D. Kiely, R.Q. Hwang, and J.E. Houston, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4424 (1998).

-
- [18] J.A. Zimmerman, C.L. Kelchner, P.A. Klein, J.C. Hamilton and S.M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 165007 (2001).
- [19] M. Nastasi, J.W. Mayer and J.K. Hirvonen, *Ion-solid interactions: fundamentals and applications* (Cambridge University Press, 1996).
- [20] Mai Ghaly and R.S. Averback, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 364 (1994).
- [21] J. Tarus, K. Nordlund, A. Kuronen and J. Keinonen, *Phys. Rev. B* **58**, 9907 (1998).
- [22] Markus Morgenstern, Thomas Michely and George Comsa, *Philos. Mag. A* **79**, 775 (1999).
- [23] S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno and U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4148 (1998).
- [24] L. Vattuone, U. Valbusa, M. Rocca, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4878 (1999).
- [25] F. Buatier, G. Costantini, C. Boragno and U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2445 (2000).
- [26] S. Facsko, T. Dekorsky, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt and H.L. Hartnagel, *Science* **285**, 1551 (1999).
- [27] Raúl Gago, Luis Vázquez, Rodolfo Cuerno, María Varela, Carmen Ballesteros and Jose María Albella, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3316 (2001).
- [28] Carsten Busse, Henri Hansen, Udo Linke and Thomas Michely, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 326 (2000).
- [29] Matthias Kalff, George Comsa and Thomas Michely, *Surf. Sci.* **486**, 103 (2001).
- [30] Thomas Michely, Karl H. Besocke and George Comsa, *Surf. Sci. Lett.* **230**, L135 (1990).
- [31] S. Gauthier, Y. Samson, J.C. Girard, S. Rousset and J. Klein, *J. Vac. Sci. Technol B* **12**, 1754 (1994).
- [32] J.C. Girard, Y. Samson, S. Gauthier, S. Rousset, J. Klein, *Surf. Sci.* **302**, 73 (1994).
- [33] S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleodden and W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B* **55**, 16057 (1997).
- [34] U. Landman, W. D. Luedtke, Nancy A. Burnham and Richard J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
- [35] C.L. Kelchner, S.J. Plimpton, and J.C. Hamilton, *Phys. Rev. B* **58**, 11085 (1998).
- [36] E.B. Tadmor, R. Miller, R. Phillips and M. Ortiz, *J. Mat. Res.* **14**, 2233 (1999).
- [37] R. Pérez, M.C. Payne and A.D. Simpson, *Phys. Rev. B* **75**, 4748 (1995).

Capítulo 2

Sistema experimental y métodos de simulación

En este capítulo describimos las “herramientas”, tanto teóricas como experimentales, con las que hemos llevado a cabo el trabajo que presentamos, haciendo especial énfasis en aquellos aspectos en los que hemos realizado contribuciones personales. El sistema experimental es esencialmente una campana de ultra-alto vacío que contiene algunas de las técnicas típicas de superficies: un microscopio de efecto túnel, un LEED, un analizador de electrones Auger, un cañón de iones y un cuadrupolo. Describimos con cierto detalle el microscopio y el cañón de iones, por tener éstos un especial protagonismo en la obtención de los resultados. También describimos, brevemente, algunas de las construcciones y modificaciones que hemos realizado en diferentes partes del sistema. Por otro lado, las simulaciones de dinámica molecular nos han ofrecido diversos resultados de relevancia, algunos de los cuales mostramos en esta memoria. Por ello describimos brevemente la metodología general de las simulaciones y las características del potencial interatómico “glue” usado en las mismas.

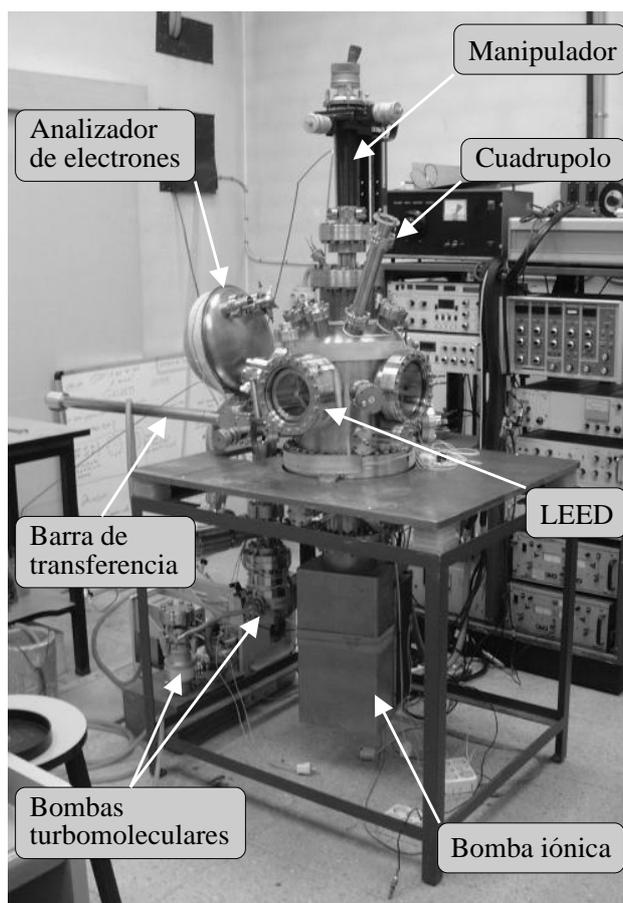


Figura 2.1: Fotografía del sistema de ultra-alto vacío del Laboratorio de Física de Superficies, del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense. En él hemos obtenido los resultados experimentales expuestos en este trabajo. Se indican algunas de las técnicas experimentales visibles desde esta perspectiva. En el otro lado de la campana se encuentran la brida del STM y los cañones de electrones e iones.

2.1 Descripción del sistema de ultra-alto vacío

Todos los experimentos descritos en esta presentación los hemos realizado dentro del sistema de ultra-alto vacío del Laboratorio de Física de Superficies del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense. Una fotografía general con los diferentes dispositivos experimentales los podemos ver en las figuras 2.1 y 2.2. En la primera se muestra una vista general del sistema, mientras que en la segunda se ofrece una visión del interior del mismo. Posee instrumentación típica de los sistemas de ultra-alto vacío, que resumimos brevemente a continuación. También exponemos los cambios que hemos introducido a lo largo de este trabajo de tesis y que han permitido mejorar el funcionamiento del sistema y adaptarlo a nuevas necesidades. La descripción del cañón de iones y del microscopio de efecto túnel, por su especial protagonismo en el desarrollo de los experimentos, merecen un análisis más detallado que tendrá lugar en los siguientes apartados.

Bombeo

El bombeo para conseguir el vacío necesario ($\approx 10^{-10}$ torr) se realiza con dos tipos de dispositivos. Uno de ellos es una bomba turbomolecular marca Pfeiffer, modelo TMU 261, con una capacidad de bombeo de 210 l/s para N_2 . Bombea directamente de la campana a través de una válvula y está también acoplada mediante otra válvula en paralelo al cañón de iones, ya que éste opera mediante bombeo diferencial. Ésta es necesaria únicamente en las primeras etapas de vacío (durante el calentamiento de la campana para desorber gases adheridos a las superficies internas de la misma) y durante los bombardeos iónicos de la muestra. Disponemos de otra bomba turbomolecular de menor capacidad con la que realizamos diferentes tareas, como evacuar las líneas por las que posteriormente se va a introducir algún tipo de gas. Además existe una bomba iónica Varian Triode VacIon unida directamente al cuerpo de la campana por su parte inferior, con una capacidad de bombeo máxima de 275 l/s para aire. Es ésta la única bomba que permanece en funcionamiento mientras se realizan observaciones con el microscopio de efecto túnel, ya que la turbomolecular transmite excesivas vibraciones. Tiene el sistema además una bomba de sublimación de titanio (Vacumm Generators) que evapora este último elemento cada cierto tiempo en la boca de la iónica para aumentar la probabilidad de captura de los gases residuales.

LEED

Como técnicas experimentales de análisis de superficies disponibles en nuestro sistema podemos, en primer lugar, citar el equipo de difracción de electrones de baja energía (LEED) con tres rejillas, de VG Microtech. Lo hemos utilizado para estudiar el estado estructural de las superficies Au(001) y Pt(001) y comprobar, por ejemplo, si se encuentran reconstruidas y ordenadas antes de realizar ciertos experimentos. También podemos usar esta técnica para seguir la morfología de las superficies a lo largo de los diversos experimentos de bombardeo iónico o de introducción controlada de gases en la campana. Se puede detectar, por ejemplo, la rotación o desaparición de la reconstrucción cuando estas superficies son bombardeadas o expuestas a gases reactivos.

Analizador de gases residuales

Para el análisis de los gases residuales dentro de la campana usamos un cuadrupolo, de VG Quadrupoles, que detecta hasta masa 100. Nos sirve tanto para analizar la “composición” del vacío como para controlar la entrada de gases durante experimentos de adsorción en superficies. También es usado para detectar posibles fugas, exponiendo las partes exteriores de la campana a helio gaseoso.

Cañón y analizador de electrones

Disponemos también de un cañón de electrones con su correspondiente analizador de tipo hemisférico (ambos de la casa VG Microtech), que nos permiten analizar la composición química de las superficies mediante espectroscopía Auger. Con esta técnica podemos medir la concentración de impurezas y conocer el estado de limpieza de la muestra o seguir la adsorción de gases en superficie mediante su entrada controlada.

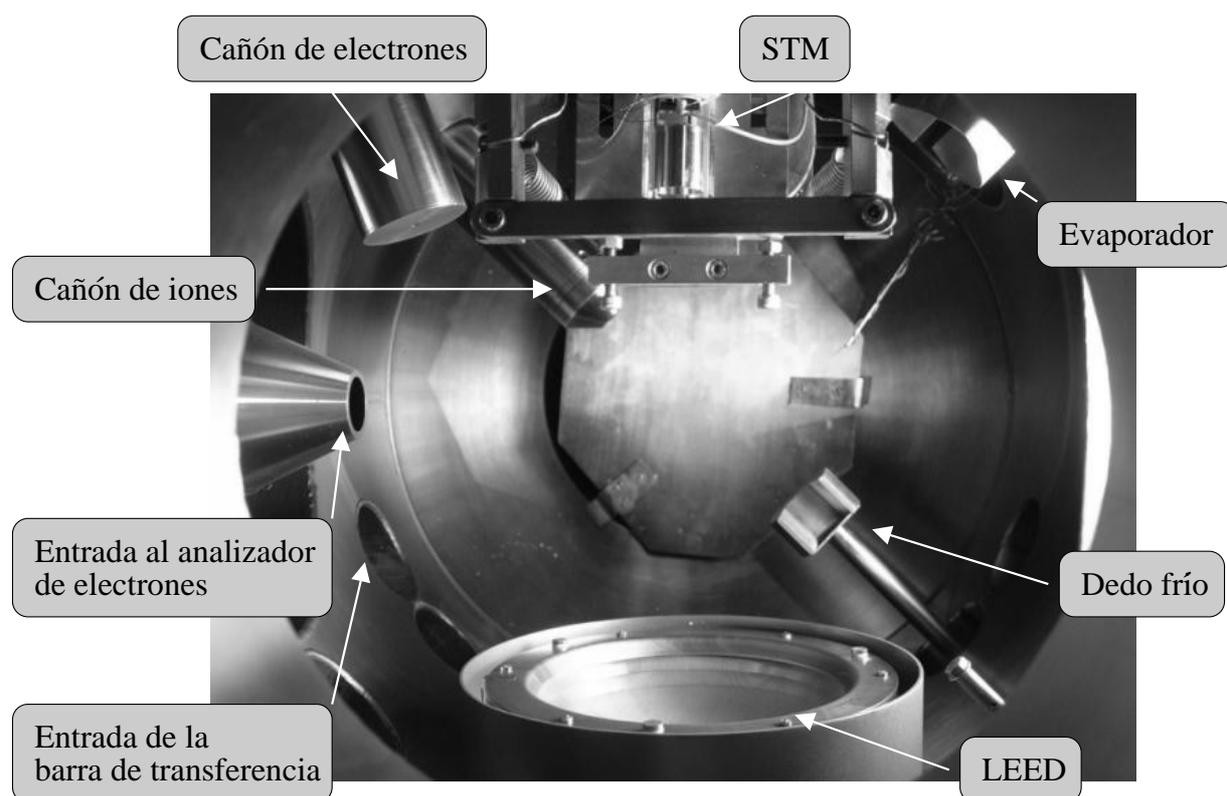


Figura 2.2: Fotografía del interior de la campana. Ha sido tomada desde arriba, mirando hacia abajo a través de la brida del manipulador (ver figura 2.1). Se distinguen algunas de las técnicas experimentales, que se encuentran distribuidas en dos planos horizontales. En el plano inferior vemos el cañón de iones y el dedo frío (así como la entrada desde la celda de alto vacío de la barra de transferencia). En el plano superior, la parte delantera del STM, el cañón de electrones, la entrada al analizador de electrones, el LEED y la celda de evaporación.

Manipulador

El posicionamiento de la muestra dentro de la campana se realiza con un manipulador. Éste permite el movimiento lineal en las tres direcciones espaciales además de la rotación alrededor de su eje. También es posible inclinar este eje. Al final del manipulador se encuentra una pieza en forma de L (fig. 2.3) en la que se inserta el portamuestras, que tiene forma cilíndrica. Toda esta pieza la hemos diseñado y realizado en nuestro propio laboratorio y en sus talleres. El portamuestras es sujetado rígidamente al manipulador con una uña de forma semicircular que le aprisiona, y que es alzada o bajada mediante un cable de acero que pasa por unas poleas unido a un vástago manipulable desde el exterior. Estos detalles pueden distinguirse en la foto 2.3. Esta zona del manipulador tiene una gran importancia, y por ello hemos realizado diversas modificaciones en él durante la realización de esta tesis. Una de ellas ha sido cambiar la pieza en la que se inserta el portamuestras cilíndrico, pues éste también lo modificamos en cuanto cambiamos parte del diseño del microscopio de efecto túnel.

Otra mejora efectuada en el manipulador tiene su origen en la necesidad de cambiar el mecanismo de calentamiento de la muestra. Inicialmente éste se realizaba por contacto directo de unas tirillas de tántalo con la muestra, por las que se hacía pasar una corriente de unos pocos amperios. De esta manera estábamos limitados a alcanzar una temperatura de unos 700 grados centígrados, suficiente para los primeros experimentos con oro pero no para el platino, que ha de ser calentado a temperaturas superiores para obtener una superficie libre de impurezas. Por ello fue necesario cambiar a un sistema de calentamiento por bombardeo electrónico. Mediante esta técnica se hace pasar una corriente por un filamento en espiral situado justo detrás de la muestra. Los electrones emitidos por efecto termoiónico se ven acelerados gracias a una diferencia de potencial del orden de un kilovoltio entre el filamento y la muestra. Así, la energía cinética transmitida por los electrones calienta la muestra. En nuestro sistema, el filamento (que tiene forma espiral) se encuentra alojado dentro de un tubo de cerámica de alta calidad, requisito este último imprescindible debido a la alta temperatura a que se ve sometida, que puede provocar la segregación de impurezas desde la cerámica y la consiguiente corrosión y ruptura del filamento. Este tubo de cerámica se encuentra a su vez alojado dentro de la última pieza del manipulador en que va insertado el portamuestras. Otro tubo cerámico concéntrico al primero delimita lateralmente la posición del filamento a la vez que le impide que toque la muestra. Así ambos se encuentran a una distancia de aproximadamente un milímetro. La corriente de filamento se introduce en el sistema a través de un cable aislado (recubierto con *kapton*). Entra en contacto directo con el filamento a través de unos alambres de cobre alojados también dentro de los agujeros del tubo de cerámica. Éstos se colocan lo más cerca posible de la espiral del filamento, para conseguir que sólo ésta se caliente y por tanto la presión experimente el mínimo aumento posible. Por lo general, una corriente de aproximadamente 2.6 A y una diferencia de potencial entre filamento y muestra entre 0.5 y 1 kV son suficientes para alcanzar la temperatura deseada.

Finalmente diremos que también hemos modificado la disposición de la caja de Faraday que se encuentra en el manipulador. Con ella caracterizamos el flujo de iones antes de bombardear la muestra. Con la modificación de la posición de la caja de Faraday hemos optimizado la medición del flujo de iones, aunque lo detallaremos más adelante.

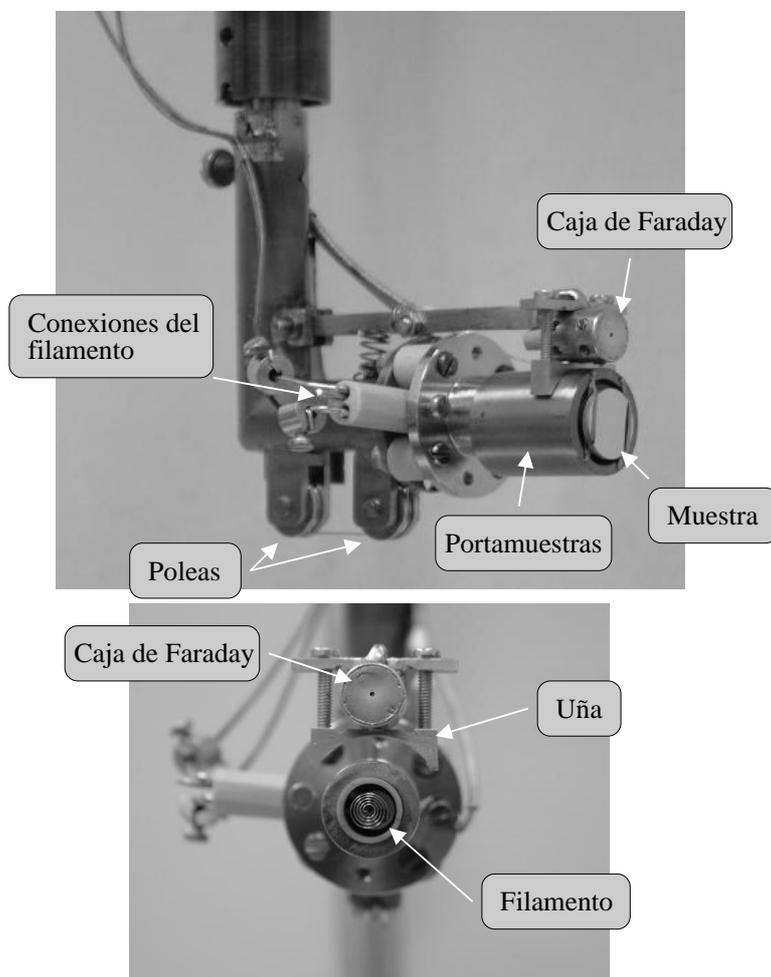


Figura 2.3: Fotografías de la última parte del manipulador, lugar en el que se coloca la muestra para desplazarla entre las distintas técnicas experimentales de la campana. Además, es el sitio donde se calienta. En la imagen superior se encuentra insertado el portamuestras, de forma cilíndrica, con la muestra sujeta entre tirillas de tántalo. Se señalan la caja de Faraday con la que se recoge la corriente de iones, las conexiones de alta tensión del filamento y las poleas por las que pasa el hilo de acero con el que se sube y baja la uña que aprisiona la muestra. En la figura inferior se muestra una vista frontal de toda la pieza, esta vez sin el portamuestras. Así se puede ver el filamento en forma de espiral con el que se bombardea la parte trasera de la muestra para su calentamiento.

Otros elementos

Otros elementos menores de la campana son un termopar con el que medimos la temperatura de la muestra, celdas de evaporación por calentamiento resistivo, un dedo frío para enfriar la muestra con nitrógeno líquido, varias válvulas de introducción de gases y una barra de transferencia a través de la cual introducimos muestras desde el exterior sin necesidad de abrir la campana y romper el vacío. La barra de transferencia posee una precámara donde se coloca la nueva muestra. La presión en esta precámara se reduce a alto vacío y la muestra se introduce en la campana a través de una llave de puerta. Esta barra de transferencia, junto con la precámara de alto vacío, la celda de evaporación y el dedo frío, también han sido realizadas en nuestro laboratorio y en sus talleres.

2.2 El cañón de iones

La implementación de las diversas utilidades que ha demostrado ofrecer el bombardeo iónico (ya referidas en el capítulo anterior) han requerido el desarrollo de distintos tipos de sistemas experimentales orientados a cada aplicación concreta. Entre las diferentes clases de instrumentación podemos citar como ejemplo los sistemas de bombardeo iónico por inmersión en un plasma, que facilitan la llegada uniforme de iones en muestras con geometrías no planares. Podemos también mencionar los sistemas de implantación iónica con separadores de masa atómica para el procesado limpio de semiconductores, así como las fuentes de iones de haz muy ancho capaces de obtener corrientes altas, orientados a aplicaciones industriales.

En nuestro laboratorio disponemos de un cañón de bombardeo iónico de baja y media energía (en el rango 0.1-5 keV) de la marca Vacumm Generators, modelo EX05. Lo usamos tanto para la limpieza superficial de las muestras (arrancando las impurezas por *sputtering*) como para la producción controlada de defectos en las mismas. Tiene una válvula de precisión como entrada, por la que es introducido un gas de alta pureza (argon 99.999%) en la cámara de ionización. Ahí se encuentra un filamento emisor de electrones (con corrientes de emisión de hasta 15 mA) que ionizan los átomos del gas introducido. Una vez ionizados son extraídos fuera de la cámara de ionización y acelerados hasta la energía deseada mediante una serie de lentes electrostáticas. La cámara de ionización está conectada a través de una válvula a una bomba turbomolecular. De esta forma se mantiene la presión adecuada en la cámara de ionización ($\approx 10^{-5}$ torr) sin que suba demasiado dentro de la campana ($\approx 10^{-8} - 10^{-6}$ torr, según la aplicación). Este es el llamado funcionamiento por bombeo diferencial, con el que se minimiza dentro de lo posible la entrada de gases en la campana ajenos a nuestros propósitos. Finalmente, existen cuatro lentes deflectoras a la salida del cañón que son polarizadas a una cierta tensión para dirigir el haz hacia una determinada dirección.

2.2.1 Barrido del haz de iones

Es obvio que para caracterizar adecuadamente el daño por bombardeo iónico en una superficie es necesario conocer la dosis total recibida por ésta. Además, la densidad de defectos generados ha de ser constante en un área comparable a la que podemos tener acceso con una determinada técnica experimental. En el caso del STM, sabemos con certeza que el

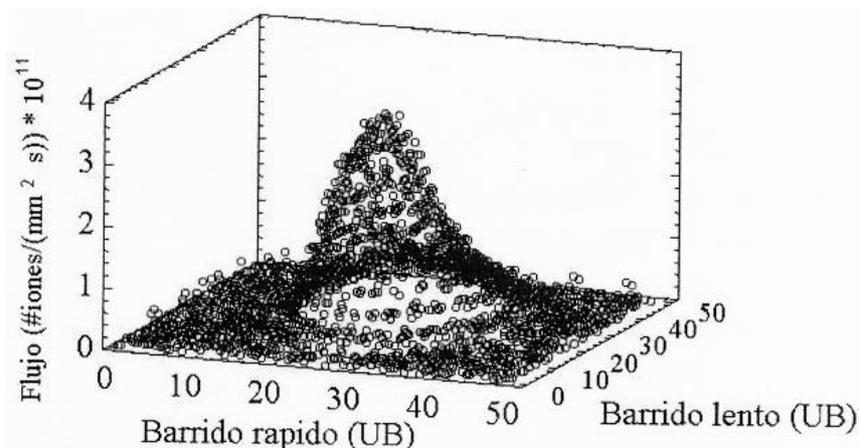


Figura 2.4: Perfil transversal del haz de iones. Lo hemos obtenido barriendo el haz y recogiendo la corriente de iones con un electrodo dentro de una caja de Faraday. Las unidades en los ejes x e y son arbitrarias. Conviertiéndolas a distancias reales, tal y como se explica en el texto, la anchura del haz en este ejemplo concreto es de algo más de 1 mm.

área estudiada en los experimentos (el lugar donde se sitúa la punta del microscopio) se sitúa en una zona alrededor del centro de la muestra, con una incertidumbre de aproximadamente 1 mm. Por lo tanto, hemos de tener la seguridad de que en todo un área un poco mayor (de unos pocos milímetros cuadrados) la dosis iónica recibida sea constante.

Hemos realizado diversas mediciones del perfil del haz del cañón de iones, para estimar su forma y anchura [1]. Para ello recogemos la corriente con un electrodo dentro de una caja de Faraday de diseño propio, que tiene un orificio por el que pasa el haz, de diámetro $\phi = 0.5$ mm. Esta corriente es medida con un nanoamperímetro. Para conocer la forma del haz desplazamos éste en las direcciones horizontal y vertical con las dos placas electrostáticas deflectoras que posee el cañón a la salida. En principio desconocemos la relación entre el campo eléctrico aplicado entre las placas y la deflexión real del haz (en mm), pero la podemos obtener desplazando la caja de Faraday tanto en horizontal como en vertical con el manipulador. Hay que tener en cuenta que, debido al diámetro finito del agujero de la caja de Faraday, el resultado es una cota máxima de la anchura del haz. Este valor depende (entre otros parámetros) de dos lentes a la salida del cañón, *condenser* y *focus*, que regulan la anchura y el foco del haz, respectivamente. De la manera que hemos descrito, y con los valores de las lentes con los que típicamente trabajamos, obtenemos que el perfil transversal del haz se asemeja a una campana gaussiana, tal y como mostramos en la figura 2.4. Su anchura varía notablemente en función de los valores de las lentes del cañón. En el mejor de los casos, podemos asegurar que su anchura a media altura es menor que un milímetro.

Hemos de tener en cuenta que tanto la propia forma del haz (sin un perfil plano) como su limitada anchura (es demasiado estrecho) nos impiden asegurar que la región analizada con el STM haya recibido la dosis deseada. Es muy probable que si barremos con el haz estático, fijo sobre un punto de la muestra, con el microscopio exploremos después una región que haya sido iluminada levemente por los bordes laterales del haz (por las colas

de la campana gaussiana), lejos de su máximo. Para resolver este problema, hemos puesto a punto un dispositivo mediante el cual, en lugar de bombardear con un haz estático, hacemos barrer con el haz un área de unos pocos milímetros cuadrados ($2 \times 2 \text{ mm}^2$, como mínimo) en torno al centro de la muestra. De esta forma se genera una densidad de defectos constante en toda la región factible de ser explorada con el STM. Por otro lado, también necesitamos conocer la dosis de iones recibida por la muestra durante el bombardeo.

Tanto para conseguir un área de barrido extensa sometida como para medir la dosis de iones, hemos realizado un programa en C++ que genera a través de una tarjeta programable (PCL-812PG de PC-Labcard) dos señales de barrido, una rápida para el barrido horizontal y otra lenta para el barrido vertical. Así el haz cubre un rectángulo con las dimensiones deseadas, mandando las señales (en voltios) a las placas deflectoras del cañón. El programa posee otro canal de entrada para la corriente, medida desde el nanoamperímetro. Calculamos la dosis midiendo la corriente en la caja de Faraday I_{ij}^{CF} en cada punto del barrido $\{i, j\}$. Como el tiempo de estancia del haz en cada punto del área de barrido es constante, la dosis total recibida será

$$D[\text{iones} \cdot \text{cm}^{-2}] = \frac{4T}{e\pi\phi^2} \sum_{ij} I_{ij}^{CF} \quad (2.1)$$

donde el sumatorio se extiende a todos los puntos del barrido, T es el tiempo total de barrido, e es la carga del electrón y ϕ es el diámetro del agujero de la caja de Faraday. De la misma manera (dividiendo por el tiempo T), podemos conocer el flujo de iones $F[\text{iones} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Tras realizar un primer barrido sobre la caja de Faraday para conocer la dosis (o el flujo medio), pasamos a bombardear la superficie. Gracias a una geometría adecuada (ver figura), sólo es necesario subir el manipulador 13 mm, para a continuación repetir la operación de barrido.

2.3 El microscopio de efecto túnel

La microscopía de efecto túnel (STM) ha sido, probablemente, la técnica experimental que más repercusión ha tenido en el desarrollo de la Ciencia de Superficies. A ello le añade importancia el hecho, ya mencionado anteriormente, de que buena parte del total de la investigación en Física del Estado Sólido que se desarrolla hoy en día atañe principalmente al estudio de las superficies. Además, hay que resaltar que no es simplemente una técnica de caracterización de propiedades físicas y químicas, sino también de manipulación, hasta el punto de poder controlar las posiciones o estados de los átomos y moléculas individualmente. También debemos recordar el desarrollo en tiempos recientes de otros nuevos tipos de instrumentos y técnicas, descendientes directos o indirectos del microscopio de efecto túnel, que han permitido analizar los más diversos tipos de materiales desde muy diferentes aproximaciones a un nivel no alcanzado hasta hace bien poco. Hacemos mención principalmente del Microscopio de Fuerzas Atómicas, con el que se han podido llevar a cabo estudios de propiedades mecánicas de películas nanométricas, análisis de material biológico, controles de calidad de circuitos electrónicos, etc..., por mencionar sólo algunas de las posibilidades de estos nuevos tipos de instrumentos. Todos estos hechos reafirman

que el premio Nobel recibido por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer en 1986 como inventores del microscopio de efecto túnel es un galardón más que merecido ¹.

El microscopio de efecto túnel explota, como su propio nombre indica, el fenómeno cuántico conocido como efecto túnel. Éste prevé una probabilidad no nula para la transmisión de una partícula a través de una barrera de potencial mayor que la energía de dicha partícula, algo en principio prohibido por la mecánica clásica. Para el caso concreto de dos electrodos, el vacío entre ellos representa la barrera. Si se establece una diferencia de potencial V entre ambos, sus respectivos niveles de Fermi se encontrarán separados una energía eV entre ellos, y sólo los electrones situados en ese intervalo podrán contribuir a la corriente de electrones que fluye entre ambos electrodos por efecto túnel. La distancia entre ellos debe ser suficientemente pequeña (del orden de angstroms). Además, la corriente túnel muestra una dependencia exponencial con la distancia entre los electrodos de la forma

$$I \sim e^{-2kd} \quad (2.2)$$

donde

$$k = \frac{\sqrt{2mW}}{\hbar} \quad (2.3)$$

y W es la función de trabajo. El rápido decaimiento de la probabilidad de transición túnel de un electrón con la distancia es la clave del funcionamiento del microscopio. A sus inventores se les ocurrió que la variación de la corriente entre una punta metálica afilada y una superficie sobre la que se barre con ayuda de unos piezoeléctricos a unos pocos angstroms de distancia podría usarse para obtener un mapa de su topografía. La extrema sensibilidad de la corriente con la distancia punta-muestra ofrecería una resolución vertical del orden de centésimas de angstrom. La resolución experimental del dispositivo, una vez desarrollado, demostró la validez de la técnica para obtener imágenes con resolución atómica. La resolución lateral resultó ser tan alta porque en ciertos casos la punta puede acabar un sólo átomo, y de nuevo la dependencia exponencial de la corriente con la distancia aseguraba que una buena parte de la interacción túnel proviene de ese último átomo.

El microscopio de efecto túnel de nuestro sistema ha sido fabricado en nuestro propio laboratorio, y sus principios de funcionamiento están basados en un diseño anterior [2]. La electrónica de control es comercial, de la marca RHK, modelo STM100, y en ella se encuentran, entre los elementos más importantes, los amplificadores operacionales que aplican la tensión a los distintos sectores de los piezoeléctricos, así como el circuito de retroalimentación (*feedback*) que mantiene constante la corriente túnel requerida. La adquisición de la imagen se realiza desde un ordenador conectado a la electrónica. La cabeza del microscopio, lugar donde se alojan los piezoeléctricos y la punta, se encuentra mecánicamente aislada a través de dos etapas amortiguadoras de vitón y unos muelles de los que cuelga de una brida de la campana de ultra-alto vacío (ver figura 2.5). Un buen aislamiento frente a vibraciones externas es fundamental para mantener estable la unión túnel. La cabeza consta de dos cilindros piezoeléctricos concéntricos, cada uno de ellos con su cara externa sectorizada en cuatro partes. Al piezoeléctrico exterior está pegado un tubo de cuarzo cortado por su plano axial horizontal, donde se coloca el portamuestras, también cilíndrico.

¹Ese año lo compartieron con Ernst Ruska, por sus trabajos en óptica electrónica y por el diseño del primer microscopio electrónico.

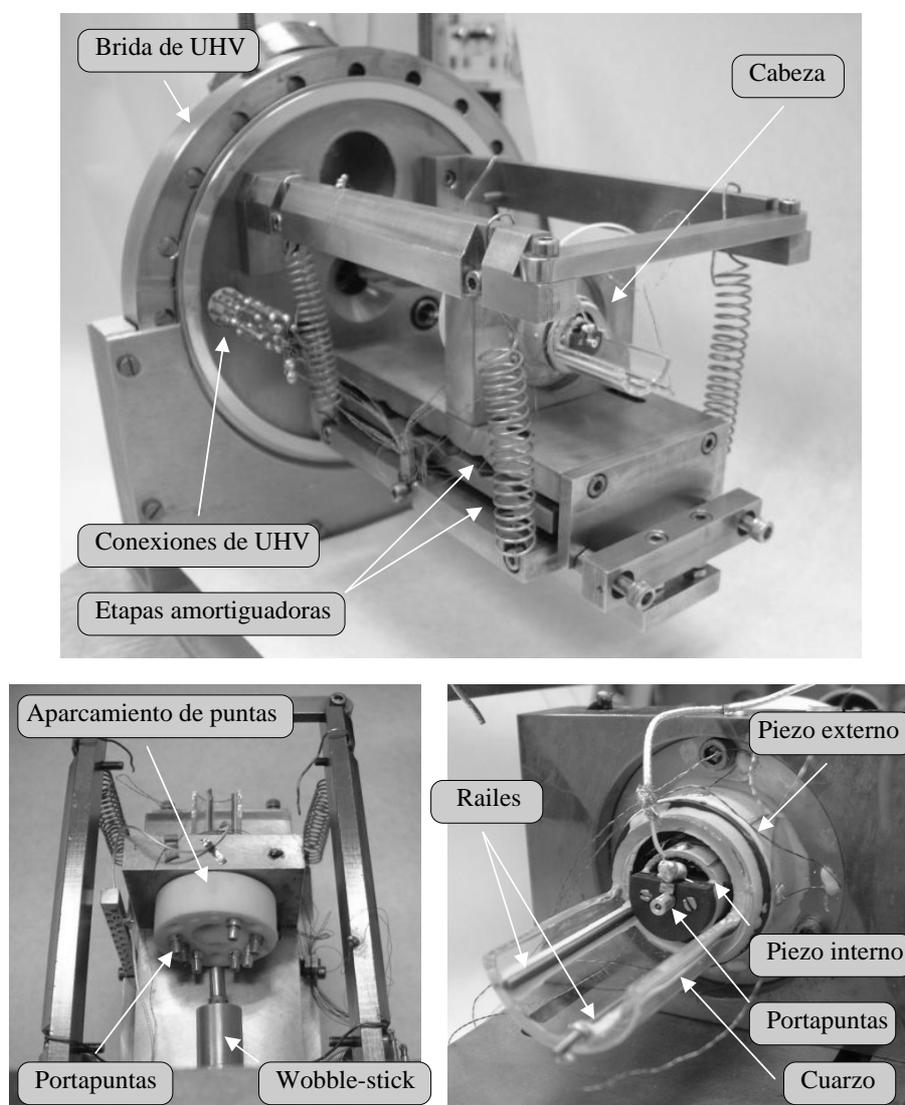


Figura 2.5: Fotografías del STM. En la imagen superior se ofrece una vista general del microscopio colgando de la brida de ultra-alto vacío. En la imagen inferior derecha se muestra la cabeza en detalle, con los dos piezoeléctricos concéntricos y el portapuntas. Éste se encuentra, como se puede ver, unido directamente al piezo interno, que es el que barre la punta por la superficie. El piezo externo está unido al semitubo de cuarzo, donde se deposita el portamuestras. A él están pegados dos railes de carburo de tungsteno, por los que desliza el portamuestras y que además aportan la diferencia de potencial punta-muestra. Por último, en la fotografía inferior izquierda se muestra la parte trasera del STM. Se aprecia el *wobble-stick* con el que, manipulando desde el exterior, se cambian las puntas alojadas en un aparcamiento.

El cuarzo tiene pegadas dos barras de carburo de tungsteno a lo largo de las cuales desliza el portamuestras. A la vez, actúan como contacto eléctrico para proporcionar la diferencia de potencial requerida entre la punta y la muestra. El acercamiento de la muestra hacia la punta hasta establecer la unión túnel se realiza de forma inercial, aplicando al sector exterior una tensión periódica con forma de diente de sierra. Ésta hace que el piezoeléctrico (y por lo tanto el tubo de cuarzo) se estire rápidamente y acorte lentamente, de manera que la muestra se acerca hacia la punta. Por supuesto, el signo de la función diente de sierra puede invertir la situación y alejar la muestra. El piezoeléctrico exterior no sólo sirve para el desplazamiento inercial sino también para mover la muestra respecto a la punta y situar a ésta sobre el punto de la superficie que nosotros determinemos. El piezoeléctrico interior, al que va unido la punta, es el que realiza el barrido. La aplicación de una diferencia de potencial entre el sector interno y todos los externos estira o contrae el cilindro piezoeléctrico. Esto provoca el movimiento en la dirección z . La sectorización de ambos piezoeléctricos es la que permite su movimiento en las direcciones x e y . La aplicación de una tensión $+V$ a un sector y $-V$ al sector opuesto consigue doblar el piezoeléctrico en la dirección que une ambos sectores, lográndose de esta manera los desplazamientos laterales de la punta sobre la superficie.

Sobre el diseño inicial del microscopio se han realizado diferentes modificaciones. Una de ellas ha sido el tubo de cuarzo sobre el que se desliza el portamuestras para acercarse o alejarse de la punta. Inicialmente este portamuestras tenía en su parte inferior unas bolas de zafiro con las que deslizaba directamente sobre el cuarzo. El contacto eléctrico con la muestra, necesario para aplicarle el potencial, tenía lugar a través de una laminilla muy fina de oro, que colgaba pegada a la parte superior del cuarzo. Rozaba suavemente la parte alta del portamuestras, y por esta razón en ocasiones ejercía cierta resistencia a su deslizamiento. Para eliminar este inconveniente, y también para simplificar el diseño del portamuestras, optamos por cambiar al tubo de cuarzo actual, con las varillas de carburo de tungsteno sobre las que desliza el portamuestras perfectamente cilíndrico, y que hacen a la vez de contacto eléctrico. Aunque no pocas veces el desplazamiento inercial ofrece alguna dificultad, es también cierto que con la eliminación de la laminilla de oro se ha conseguido una notable mejoría, a la vez que simplifica el diseño de los portamuestras.

Otra mejora importante que hemos realizado en el microscopio tiene su origen en la gran ventaja que supone disponer de nuevas puntas dentro de la campana, lo que no requiere abrir el sistema cada vez que una punta se estropea. El cambio se realiza con un manipulador externo (*wobble-stick*), situado en la misma brida del microscopio. El eje longitudinal del *wobble* coincide con el de los piezoeléctricos y el de la punta. Ésta se introduce y saca por detrás, enganchándola con la pinza de que dispone el *wobble* en su final. En la parte trasera del microscopio hemos colocado un “aparcamiento”, donde se alojan las puntas nuevas o viejas. El funcionamiento de este sistema es delicado, pues el cambio de la punta se realiza en buena parte “a ciegas”, sin poder verla directamente. En todo caso, un buen diseño de guías, que impide el choque de la punta con las paredes laterales internas del microscopio, nos ha asegurado en todo este tiempo el cambio satisfactorio de la punta la gran mayoría de las veces.

2.4 Simulaciones de dinámica molecular

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral hemos usado simulaciones atomísticas que nos han ofrecido una gran ayuda para la interpretación de ciertas observaciones experimentales. Las simulaciones tienen en general una gran importancia y son quizás la única guía para la resolución de ciertos procesos o estructuras microscópicas cuya observación experimental es difícil. De esta manera pueden complementar o añadir una información muy útil².

Con los métodos de dinámica molecular se siguen los procesos microscópicos durante su evolución temporal, es decir, se calculan las trayectorias espaciales en función del tiempo de los átomos o moléculas que componen un sistema. Para sistemas clásicos como el nuestro se integran numéricamente las ecuaciones de Newton de todos los átomos en intervalos de tiempo Δt de forma continuada, conociendo de esta manera sus posiciones y velocidades en todo momento³.

Primeramente necesitamos de un potencial que simule correctamente las interacciones entre los átomos, y a partir de él calcular las componentes de las fuerzas ejercidas sobre cada uno de ellos

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.4)$$

donde $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ es la energía potencial del sistema, suma de la energía potencial de cada uno de los átomos. El siguiente paso es integrar la ecuación de Newton para cada uno de ellos

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.5)$$

para hallar las nuevas posiciones y velocidades. Existen muchos métodos de integración numérica, entre los que destaca por su sencillez, estabilidad y rapidez el de Verlet [3]. Se parte en un tiempo t de las posiciones $\mathbf{r}_i(t)$ y velocidades $\mathbf{v}_i(t)$ conocidas, se calcula la fuerza para cada átomo y por tanto también la aceleración $\mathbf{a}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)/m_i$. Las posiciones para el siguiente paso de tiempo tienen la forma

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.6)$$

Las nuevas velocidades en un primer momento son

$$\mathbf{v}_i^{(1)}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} \quad (2.7)$$

pero después se corrigen tras un nuevo cálculo de las fuerzas $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$ (conocidas las nuevas posiciones), y quedan definitivamente como

$$\mathbf{v}_i^{(2)}(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i^{(1)}(t + \Delta t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \Delta t \quad (2.8)$$

²Aunque evidentemente nos refiriremos a las simulaciones atomísticas en física del estado sólido, hay que recordar que, en todos los campos de la ciencia (meteorología, economía, neurología...), y gracias al rápido aumento en la potencia de los nuevos ordenadores, las simulaciones facilitan la comprensión de multitud de problemas hasta hace poco demasiado complejos como para analizarlos de forma analítica.

³En sistemas donde los efectos cuánticos pueden ser importantes (difusión de hidrógeno, estructura del agua, etc...), las trayectorias de las partículas deben calcularse de forma bien diferente, con métodos (como el formalismo de la integral de camino) que tienen en cuenta las diferentes trayectorias posibles y la probabilidad cuántica de seguir cada una de ellas.

La precisión de estos métodos y la conservación de la energía entre un paso y el siguiente dependen de Δt , que para simulaciones atómicas es del orden de femtosegundos.

El hamiltoniano del que partimos en principio es simplemente

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.9)$$

por lo que estamos representando el colectivo microcanónico, en el que se conserva la energía, el volumen y el número de partículas. Pero en nuestro caso sería más interesante que fueran constantes la temperatura y la presión, para acercarnos más a las condiciones reales que existen en los experimentos. La temperatura es función directa de las velocidades atómicas, de la forma

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (2.10)$$

Así, para realizar las simulaciones a temperatura constante, después de cada paso de dinámica molecular se reescalan las velocidades para conseguir la temperatura elegida. Por el contrario, la presión hidrostática no tiene un expresión fácilmente invertible con la que conseguir un valor determinado de la misma:

$$P_h = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N m \mathbf{v}_i^2 - \frac{1}{3V} \sum_{i<j}^N r_{ij} F_{ij} \quad (2.11)$$

Pero también se reescalan las posiciones de los átomos y el tamaño de la celda de simulación cada vez que la presión se excede de unos márgenes fijados. De esta forma conseguimos que temperatura y presión se mantengan constantes, dejando que energía y volumen fluctúen. Estamos así aproximándonos a un colectivo isobárico-isotérmico.

En las simulaciones los átomos se encuentran en una porción de espacio ficticio llamada caja de simulación. Normalmente se trabaja con unos cientos o miles de átomos, ya que el coste computacional limita el tamaño del sistema (aunque también depende de otros factores, como el tipo de potencial interatómico utilizado). En sistemas tan pequeños la influencia que pueden tener las superficies libres de la caja de simulación es enorme, ya que muchos de los átomos se encuentran en estos límites. Si se quiere simular un material volumínico, lo habitual es rodear la caja de simulación con otras cajas idénticas en todas las direcciones del espacio, de tal forma que desaparecen los efectos de superficie. Éstas son las llamadas condiciones periódicas de contorno. Así, si un átomo se sale por un lado de la caja, su imagen entrará por el lado opuesto. Un átomo nunca debe *ver* su propia imagen, pues es algo que carece de sentido físico. Esa es una razón por la que en ciertos casos puede ser fundamental simular sistemas grandes. Efectivamente, el tamaño del sistema es uno de los puntos críticos en una simulación. Aunque un átomo no se *vea* directamente, sí puede hacerlo de forma indirecta a través de interacciones o estructuras intermedias con otros átomos. La simulación de sistemas grandes puede ser imprescindible si se estudian estructuras o fenómenos cuyo tamaño típico es algo menor o del orden del tamaño de la celda de simulación⁴. También cuando entre las fuerzas interatómicas que

⁴ Así, cuando simulamos procesos relacionados con la estructura de una fila de la reconstrucción Au(001) 5×20 , es necesario simular un sistema tan grande que abarque varios períodos de la reconstrucción.

controlan la interacción entre las partículas del sistema se encuentran algunas de largo alcance. Una ventaja adicional de usar muchos átomos es que las fluctuaciones de presión y temperatura que tienen lugar en el colectivo isobárico-isotérmico perfecto se reducen con el tamaño del sistema, y nuestra aproximación de mantenerlas constantes en el tiempo pierde importancia. También el factor de reescalado de las velocidades para obtener la temperatura deseada es menor cuanto mayor es el sistema, con lo que los átomos se mueven más libremente, según su propia dinámica y más ajenos a influencias externas artificiosas.

También el tiempo de simulación puede ofrecer limitaciones severas a la hora de realizar ciertos estudios. El límite se encuentra, al igual que en el caso del tamaño del sistema que acabamos de discutir, en la potencia y velocidad del ordenador que lleva a cabo los cálculos. Con el ordenador con el que hemos trabajado hemos podido realizar simulaciones con varios miles de átomos durante un tiempo máximo equivalente tan sólo a unos pocos nanosegundos, que han requerido un tiempo real de computación del orden de una semana para cada uno de los casos. Sin embargo, estos tiempos de simulación tan cortos son suficientes para obtener algunos resultados referidos a difusión atómica que presentamos en esta tesis. Otras conclusiones a las que llegamos y que presumiblemente tienen lugar a tiempos más largos, inaccesibles directamente para nuestra capacidad de cálculo, se pueden extrapolar sin mayor problema de los resultados obtenidos a tiempos cortos.

2.4.1 El potencial interatómico glue

El potencial que reproduce las interacciones entre los átomos es por lo general el punto más importante a tener en cuenta en una simulación, pues no en vano es la base que genera las propiedades estáticas y dinámicas del material. Muchas de ellas no son en absoluto fáciles de reproducir porque las hay muy sensibles al carácter del potencial interatómico usado. Por ello es importante escoger el modelo adecuado que se adapte al sistema bajo estudio. Por lo general las simulaciones que realizamos contienen un gran número de átomos o requieren tiempos largos de simulación. Debemos pues restringirnos al uso de potenciales semiempíricos, que ofrecen un coste computacional aceptable.

Para reproducir un metal de forma fiable, es necesario asegurarse de que el potencial reproduzca el carácter metálico del enlace interatómico con un término a muchos cuerpos que represente el comportamiento inducido por la nube electrónica. Los potenciales de pares son incapaces de simular la cohesión electrónica característica de los metales, y por lo tanto fallan a la hora de intentar reproducir muchas de sus propiedades. Aunque son modelos sencillos y han ayudado notablemente a entender procesos físicos reales, su simplicidad conceptual (la energía total de un sistema es la suma de las interacciones a pares entre las distintas partículas) hace que no sean capaces de explicar muchos fenómenos físicos observados. Por ejemplo, no predicen la discrepancia de Cauchy en las constantes elásticas ($C_{12} \neq C_{44}$), tan característica de los metales nobles, ni las reconstrucciones superficiales, que tanta importancia veremos que tiene a la hora de explicar nuestras observaciones experimentales. Se puede decir que, en general, no reproducen correctamente la estructura ni la relajación de las superficies. La principal ventaja de los potenciales a muchos cuerpos es, dentro de ciertas limitaciones, su flexibilidad natural para tratar sistemas imperfectos con densidad electrónica variable, donde la energía potencial depende fuertemente del entorno local.

El potencial que hemos escogido para realizar las simulaciones es el llamado *glue* [4].

Pertenece a una amplia familia de modelos [5, 6] que incluyen de forma semiempírica los términos a muchos cuerpos, y cuya expresión general para la energía total del sistema es

$$V = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) + \sum_i U(n_i) \quad (2.12)$$

donde

$$n_i(r) = \sum_j \rho(r_j) \quad (2.13)$$

El primer término de la ecuación 2.12, que es un potencial a dos cuerpos, representa la repulsión electrostática entre los núcleos, de corto alcance por el apantallamiento electrónico. El segundo término representa la energía de cohesión electrónica, y es el que reproduce las cualidades principales del enlace metálico. $\rho(r)$ es una función *densidad* asociada a cada átomo a una distancia r , y n_i (sumatorio sobre todas estas funciones *densidad*) puede ser descrito como un número efectivo de coordinación o como la densidad electrónica total en un punto dado generada por los átomos vecinos. $U(n)$ es entonces una función que depende del medio local, y de esta forma tiene el carácter de muchos cuerpos.

La aproximación física precisa requerida para justificar y parametrizar cada uno de los términos de la expresión anterior depende ya del potencial concreto usado. Por ejemplo, los autores del método denominado *embedded atom* [5] justifican esta formulación en base a las teorías del funcional de la densidad local. Así n_i es la densidad electrónica local que se descompone en las contribuciones de cada uno de los átomos vecinos, y U representa la energía de inmersión de un átomo en un gas de electrones.

Los autores del potencial *glue*, en cambio, no tratan de justificar su parametrización con argumentos tan de “primeros principios” [4]. En él, la función $U(n_i)$ asocia una energía a n_i , que se interpreta como la coordinación efectiva del átomo i . $\rho(r_{ij})$ es una función de corto alcance monótonamente decreciente en función de la distancia. La suma sobre todos los vecinos ofrece un número proporcional a la coordinación del átomo i . La construcción y parametrización de todas las funciones mostradas en las fórmulas admite gran flexibilidad, por lo que es necesario elegir las y ajustarlas de forma cuidadosa para obtener un modelo de interacción razonable. En el caso del *glue*, $\phi(r)$, $U(n_i)$ y $n_i(r)$ son polinomios de hasta cuarto orden, con diferentes expresiones analíticas en función de la distancia. Los coeficientes se ajustan a distintas propiedades experimentales del metal en cuestión (en nuestro caso el oro), hasta encontrar la parametrización más óptima. El parámetro de red, la energía de cohesión, la energía de formación de vacantes, las constantes elásticas o las frecuencias fonónicas son algunas de las cantidades físicas a las que se ajustan las funciones del potencial.

Una razón fundamental a la hora de escoger el potencial *glue* es su buen comportamiento en la predicción de las propiedades superficiales. En efecto, no es trivial conseguir un potencial modelo que describa de forma realista las diferentes interacciones entre los átomos superficiales, tan distinta de las de los átomos en el volumen. Para la parametrización del *glue* se tuvieron muy en cuenta las propiedades superficiales. Consigue reproducir muy exactamente las reconstrucciones que exhiben las diferentes orientaciones cristalinas del oro [4, 7], algo que no es absoluto trivial, y que otros potenciales no logran simular.

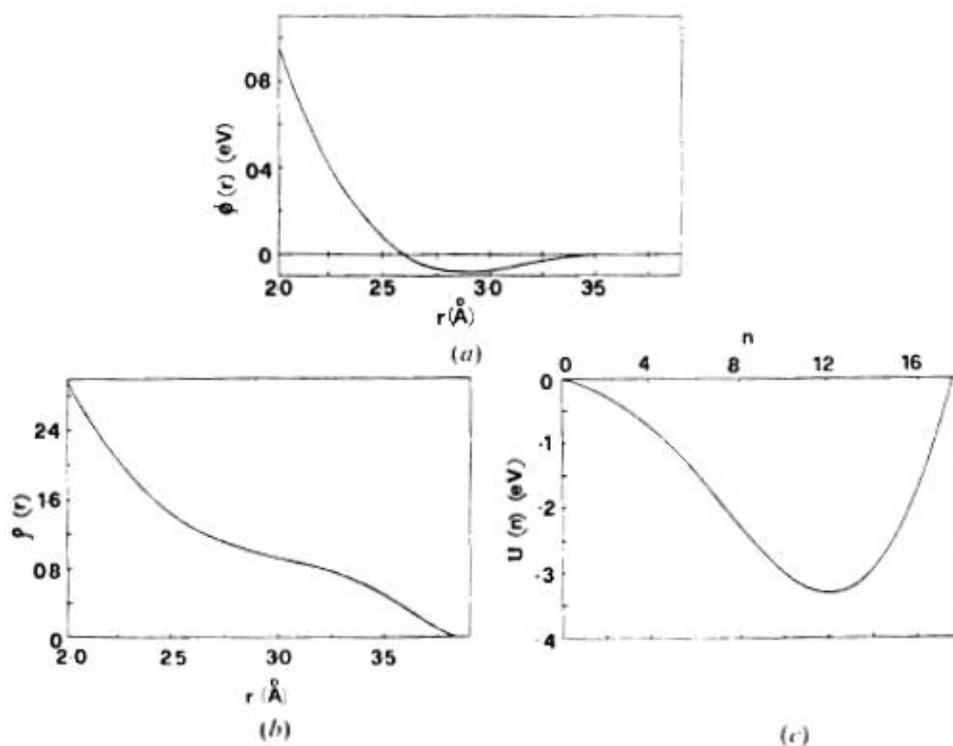


Figura 2.6: Funciones $\phi(r)$, $\rho(r)$ y $U(n)$ (a, b y c, respectivamente) parametrizadas para el oro (ver ecuaciones 2.12 y 2.13). Se ve cómo el término de interacción a dos cuerpos ($\phi(r)$) tiene un mínimo alrededor de la distancia a primeros vecinos (2.885 Å) en el oro. La función $\rho(r)$, que cuantifica la cercanía de un átomo vecino, es una función monótonamente decreciente. Por último, $U(n)$, que evalúa la cohesión de un átomo dependiendo de su entorno, tiene un mínimo en $n_0 = 12$, el número de primeros vecinos en un metal fcc. De la referencia [4].

Implementación computacional

Para finalizar, sólo falta recordar que los programas con los que hemos realizado los cálculos de dinámica molecular, así como los de análisis de los datos obtenidos, los hemos escrito en Fortran[8], y han sido ejecutados en un ordenador personal con procesador Pentium II a 400 MHz con 64 Mb de RAM bajo Linux.

2.5 Sumario

Los experimentos que presentamos en esta tesis los hemos realizado en un sistema de ultra-alto vacío equipado con técnicas típicas de análisis de superficies: un microscopio de efecto túnel (STM), construido por nosotros, para el análisis topográfico; un equipo de difracción de electrones de baja energía (LEED) para análisis estructural; y un equipo de espectroscopía Auger para el análisis químico. Disponemos también de un cañón de iones que utilizamos para limpiar la muestra e introducir defectos en su superficie. Hemos desarrollado un sistema de barrido y caracterización del haz de iones para conocer la dosis total recibida por la muestra, y para que ésta sea constante en un área significativa. Hay que destacar también la última parte del manipulador, diseñada y construida en nuestro laboratorio. Con ella agarramos la muestra y la desplazamos por las distintas partes de la campana, la calentamos mediante bombardeo electrónico, y caracterizamos el haz de iones incidente con una caja de Faraday que se encuentra sobre la muestra.

Parte de las conclusiones a las que llegamos en esta tesis las hemos obtenido con la ayuda de simulaciones de dinámica molecular, habiendo utilizado el potencial semiempírico *glue* parametrizado para el oro. Este potencial es especialmente adecuado para nuestro caso, pues reproduce adecuadamente la reconstrucción 5×20 de la orientación Au(001), que veremos que adquiere un gran protagonismo en la generación de defectos por bombardeo iónico que presentamos a continuación.

Bibliografía

- [1] En el programa de barrido y caracterización del haz colaboró Luis Javier Berbil Bautista, Trabajo Académicamente Dirigido, 2001.
- [2] D.M. Zeglinski, D.F. Ogletree, T.P.J. Beebe, R.Q. Hwang, G.A. Somorjai and M.B. Salmerón, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3769 (1990).
- [3] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [4] F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tosatti, *Phil. Mag. A*, **58**, 213 (1988).
- [5] M.S. Daw and M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984);
- [6] J.K. Norskov, *Phys. Rev B* **20**, 446 (1979); M.J. Puska, R.M. Nieminen, and M. Manninen, *ibid* **24**, 3037 (1981); M.W. Finnis and J. E. Sinclair, *Phil. Mag. A*, **50**, 45 (1986).
- [7] F. Ercolessi, E. Tosatti and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 719 (1986).
- [8] Las subrutinas de implementación del potencial *glue* (obtenidas a partir de [4]), y la que calcula los vecinos de un determinado átomo nos han sido amablemente cedidas por José M. Soler, del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.

Parte I
Bombardeo iónico

Capítulo 3

Bombardeo iónico a dosis bajas

En este capítulo estudiamos los defectos que aparecen en la superficie Au(001) tras ser bombardeada con muy bajas dosis de iones Ar^+ con una energía de 600 eV. En primer lugar, discutimos brevemente la teoría general de producción y difusión de defectos en superficies, así como la estructura de la reconstrucción 5×20 de la superficie, que nos ayudará a entender correctamente las configuraciones de defectos producidos en este caso particular. Principalmente, éstos resultan ser depresiones alargadas en la dirección de la reconstrucción, con una profundidad de tan sólo 0.6 Å. Mediante simulaciones de dinámica molecular apoyadas por observaciones experimentales, obtenemos evidencias de que estos defectos provienen de la difusión anisótropa de vacantes (a lo largo de la dirección de la reconstrucción), que se aglomeran en filas. El colapso de éstas las transforma en dipolos de dislocación bidimensionales, que es la configuración que hemos propuesto para el defecto que finalmente observamos. También estudiamos con cierto detalle las características de la difusión de vacantes y adátomos sobre esta superficie, que muestra algunas peculiaridades interesantes. Además de una fuerte anisotropía, se observan complejos mecanismos de migración basados en procesos cooperativos.

3.1 Producción y difusión de defectos en superficies

Antes de pasar a discutir los resultados obtenidos, es necesario revisar brevemente la teoría de generación de defectos por bombardeo iónico en superficies¹. Igualmente importante es conocer sus mecanismos de difusión, pues a temperatura ambiente (a la que se desarrollan nuestros experimentos) es de esperar que el daño observado sea el resultado de la movilidad de los defectos generados por cada impacto iónico. Así, en base a estimaciones de las características de los defectos primarios y de sus propiedades de difusión, podremos interpretar correctamente las imágenes experimentales.

3.1.1 Producción de defectos con iones de baja energía

Se sabe que el bombardeo iónico produce regiones con desorden estructural en una región más o menos cercana a la superficie, tal y como se esquematiza en la figura 3.1. El ión, al penetrar dentro del material, colisiona con un átomo de la red cristalina. Así le transmite parte de su energía, que le puede provocar el desplazamiento fuera de su posición de equilibrio y crear diversos defectos, el más típico de los cuales es un par de Frenkel (un átomo intersticial y una vacante). Estos átomos desplazados pueden a su vez transmitir su energía a otros átomos del entorno y también moverlos de su posición de equilibrio, creándose una cascada de sucesos (figura 3.1). De esta manera, el daño recibido por el cristal se extiende a una región relativamente grande. Para los impactos de baja y media energía, donde la extensión del daño no es muy grande, la superficie ejerce un papel determinante en la generación de defectos. Si uno de los átomos desplazados se encuentra cerca de la superficie y recibe un impacto con suficiente energía, puede ser expulsado del sólido o convertirse en un adátomo. En este caso concreto, el papel que ejerce la superficie no es más que el de una fuente de defectos. Pero, como veremos más adelante, también puede aportar nuevos mecanismos para su generación.

Las características del daño generado en el cristal dependen de multitud de parámetros: energía y masa del ión incidente, energía de cohesión del material bombardeado, temperatura, etc... El daño estructural no sólo depende cuantitativamente de estas variables, sino también cualitativamente. Existen diferentes mecanismos de producción de defectos, que podemos simplícidamente clasificar en dos regímenes: cascadas lineales y *spikes*. El primer tipo de mecanismo (cascada lineal) asume el carácter individual y binario de cada impacto energético con un átomo de la red. Esto se puede aceptar si los impactos tienen lugar únicamente entre dos cuerpos y la distancia entre dos puntos consecutivos de la red que sufren una colisión es suficientemente grande, por lo que además no existe correlación entre una colisión y la siguiente. De esta manera la distribución de la cascada de sucesos individuales es espacialmente amplia.

Ocurre, sin embargo, que bajo ciertas condiciones, el camino libre medio entre dos

¹Nos referiremos a la teoría de generación de daño por bombardeo con iones individuales, dejando a un lado el bombardeo con agregados o *clusters* ionizados. A pesar de tener esta técnica un gran interés industrial y tecnológico (formación de láminas delgadas, suavizado de superficies, implantación, etc...), no trataremos de resumir los fundamentos de esta última técnica por poseer ciertas peculiaridades que en ciertos casos la diferencia mucho del bombardeo con iones individuales. Quizá la característica más especial es su no-linearidad, lo que implica que los efectos producidos por un agregado de n átomos es muy diferente al producido por n iones llegados a la superficie uno a uno.

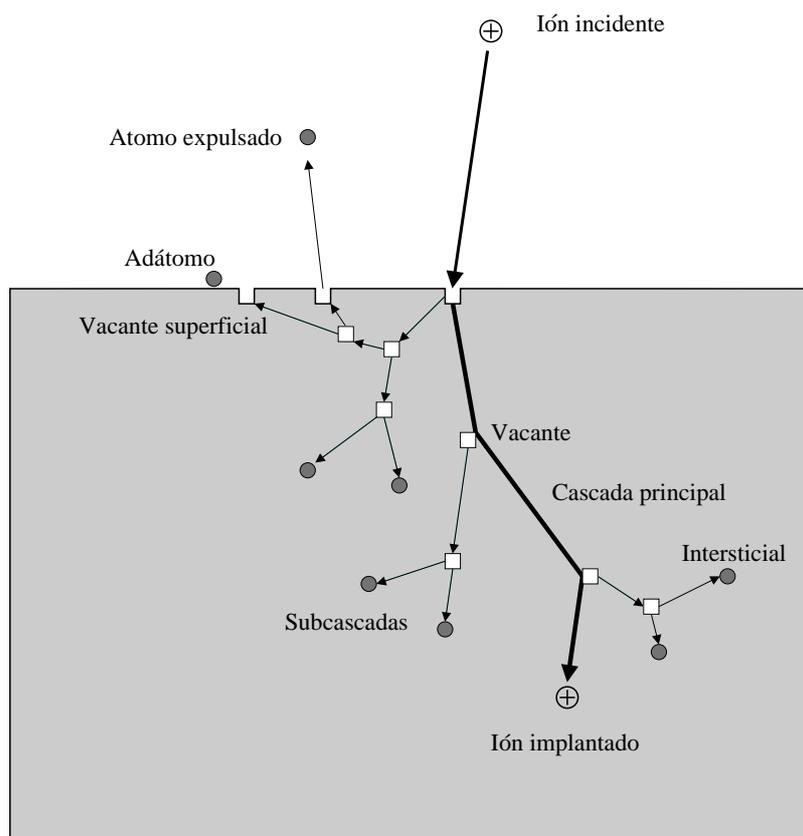


Figura 3.1: Esquema donde se muestran los principales procesos energéticos durante la penetración de un ión en un sólido. Se muestra la trayectoria del ión incidente y las cascadas de impactos que genera, produciendo intersticiales (círculos) y vacantes (cuadrados blancos). Así mismo es posible la expulsión de átomos hacia el exterior del sólido o su desplazamiento a la superficie en forma de adátomos.

colisiones consecutivas es del orden de unas pocas distancias interatómicas. Esto es así por la dependencia inversa del camino libre medio con la sección eficaz total de colisión ($\lambda \sim 1/\sigma(E)$)[1], que a su vez aumenta con la energía de átomo o ión incidente. Por debajo de una cierta energía E_c , λ se aproxima a la distancia interatómica. En este tipo de régimen, las colisiones involucran a más de dos partículas y pasan a estar correlacionadas, la producción de defectos deja de tener carácter lineal y aparecen efectos cooperativos. El resultado es la generación de una *spike*, una región limitada a un pequeño volumen donde la mayoría de los átomos se encuentran moviéndose temporalmente muy fuera de sus posiciones de equilibrio. La temperatura local de estas regiones puede ser muy superior a la de fusión del cristal, creándose de forma efectiva zonas en el interior del material en estado líquido. Por ello poseen estas regiones una alta densidad energética, al contrario que las cascadas lineales, donde las regiones defectuosas, fruto de cada uno de los impactos binarios individuales, se encuentran alejadas y desconectadas entre sí. Las diferencias entre los dos regímenes hace que la producción de defectos sea cuantitativa y cualitativamente diferente en los dos casos. A la generación de *spikes* se atribuye la formación de defectos que la teoría de cascadas lineales difícilmente puede explicar (cráteres, lazos de vacantes bajo la superficie, exceso de adátomos, aumento del número de átomos expulsados del sólido (*sputtering yield*), etc...)

Un parámetro fundamental que separa un régimen del otro es la pérdida de energía del ión incidente por unidad de distancia recorrida dentro del sólido, dE/dx . Si dE/dx es pequeño, la energía total depositada por la sucesión de impactos ocupa una región espacialmente grande, por lo que en general puede entenderse que las colisiones están separadas y se pueden describir mediante la aproximación de cascada lineal. Si la misma energía se deposita en un volumen menor (o, dicho de otra manera, dE/dx es grande), podemos considerar que los defectos generados forman una red percolativa descrita más consistentemente mediante el régimen de *spike*.

Finalmente, a las peculiaridades propias de cada modelo de generación (cascadas frente a *spikes*) hay que añadir los efectos adicionales que ejerce la cercanía de una superficie, que sin duda alguna influye, como ya hicimos mención anteriormente, en los procesos de producción de daño por irradiación. En el caso de encontrarnos en el régimen de cascadas lineales, la superficie no parece ejercer otro efecto que el de ser una fuente de defectos (adátomos y átomos expulsados al exterior por *sputtering*). En cambio, en el caso de fenómenos no lineales, la influencia parece ser mayor. Así, Ghaly *y col.* [2] han observado mediante simulaciones de dinámica molecular de bombardeo de oro con iones del mismo metal que durante la producción de *spikes* cercanas a la superficie, las altas presiones y temperaturas generadas en el interior de las mismas hacen rebosar material hacia la superficie. Este flujo de líquido hacia el exterior del cristal favorece la creación de numerosos adátomos y lazos de dislocación con carácter de vacante en el interior. De este modo que hemos descrito, la superficie ejerce su influencia proporcionando nuevos mecanismos de generación de defectos. La formación de adátomos en la superficie tras el impacto puede ser tan efectiva que superen en número a las vacantes, las cuales preferentemente se forman a unas profundidades de unos pocos planos interatómicas. Así, la superficie, durante los primeros estadios de bombardeo, puede *crecer* en algún caso por la aglomeración de los adátomos generados [3].

La formación de *spikes* ha sido puesta de manifiesto tanto en simulaciones como en trabajos experimentales de bombardeo de baja y media energía [2, 4]. En estas investiga-

ciones se observa, a temperaturas entre 70 y 90 K, la producción de una gran cantidad de adátomos, por ejemplo en la superficie Pt(111) tras el impacto individual de un ión Ar^+ con $E = 4.5$ keV. En muchos otros casos, también se observa la generación de cráteres. Se sugiere además la posibilidad de nucleación de lazos de vacantes varias capas atómicas por debajo de la superficie. Hay que tener en cuenta que a las reducidas temperaturas a las que se han llevado a cabo estas observaciones experimentales, algunos de los procesos de difusión relevantes quedan anulados. A temperatura ambiente, la recombinación y aniquilación tras la difusión de los defectos (por ejemplo en los escalones) elimina buena parte del daño inicial.

Tratando de aproximar la formación de defectos en nuestros experimentos (bombardeos de baja energía con $E < 1$ keV) a uno de los dos regímenes discutidos, no parece que se deban incluir en el régimen de cascada lineal. A pesar de las diferentes interpretaciones existentes en la literatura para describir cualitativamente los distintos regímenes, creemos que nuestro caso se compara mejor con la generación de *spikes* descritas en los trabajos antes citados [2, 4], aunque de menor intensidad y marcando las diferencias necesarias. La baja energía del ión incidente y, por consiguiente, el corto recorrido libre medio entre colisiones consecutivas (del orden de una distancia interatómica) establece una correlación entre ellas y los impactos han de ser necesariamente considerados a muchos cuerpos. Parece más razonable suponer que precisamente en ese régimen se encuentran nuestros experimentos, produciéndose tras cada impacto una pequeña zona muy desordenada en la superficie y unos pocos planos interatómicos por debajo de ella (aunque la mayor parte de los defectos y el desorden generados tiendan a desaparecer en poco tiempo, si la temperatura es suficientemente alta para activar su difusión). Simulaciones de dinámica molecular de bombardeo sobre Au(001) no reconstruido [5] muestran que a energías menores de 1 keV el impacto iónico crea una reducida zona *caliente* en la superficie, desordenada y con los átomos temporalmente fuera de equilibrio. Sus dimensiones, tanto laterales como en profundidad son del orden de unas pocas distancias interatómicas, y los defectos generados son unas pocas vacantes. Todo esto parece indicar que no nos encontramos en el régimen de cascada lineal, sino más bien en el de *spikes* de baja intensidad.

Número de átomos desplazados de sus posiciones de equilibrio

El átomo que recibe la primera colisión, que se denomina *primary knock-on atom* (PKA), suponiendo teoría clásica de choques elásticos, recibe una energía

$$E = E_0 \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \phi \quad (3.1)$$

donde M_1 y M_2 son las masas del ión y del átomo del sólido, respectivamente. E_0 es la energía del ión incidente y ϕ es el ángulo que forman las direcciones de incidencia del ión y la de retroceso a la que es desplazado el átomo de la red. A su vez, este PKA puede transmitir su energía a otro átomo del entorno, y así sucesivamente, estableciéndose una cadena de sucesos en cascada, como ya mencionamos anteriormente. Esta cascada da lugar a una distribución de vacantes, intersticiales y otros tipos de defectos a lo largo del recorrido del ión, cuya naturaleza y distribución espacial en función de la profundidad dependen de la masa y energía del ión incidente, entre otras variables. Una primera aproximación para evaluar el daño producido por el impacto de un ión puede venir dada

por el modelo de Kinchin-Pease. Aunque algunos de los supuestos en los que se basa, como el de colisiones binarias, probablemente no se cumplen en el rango de energías en el que nos encontramos por lo discutido anteriormente, el cálculo es tan sencillo que merece la pena usarlo para estimar una primera aproximación. Bajo este modelo, el número $\langle N_d(E) \rangle$ de átomos desplazados por un PKA inicial con energía E es

$$\langle N_d(E) \rangle \approx \frac{E}{2E_d} \quad (3.2)$$

E_d es la energía mínima requerida para desplazar un átomo de la red de su posición de equilibrio. Si la energía recibida por un átomo es menor que E_d , éste la disipará mediante vibraciones de gran amplitud, pero sin abandonar su posición de equilibrio. Evidentemente, esta barrera depende de la dirección cristalográfica hacia la que sale emitido el átomo. Pero la aleatoriedad en estas direcciones hace que en general se trabaje con un valor promedio \bar{E}_d .

En nuestro caso, la mayoría de los experimentos los hemos realizado con iones Ar^+ con una energía de 600 eV. Incidiendo sobre un átomo de oro, la máxima energía transmitida al mismo será $E = 337$ eV. Para el Au, el valor promedio de la energía de desplazamiento es $\bar{E}_d = 43$ eV. Así, podemos estimar en nuestro sistema un máximo de $N_d(E) \approx 4$ átomos desplazados de sus posiciones de equilibrio.

Número de átomos expulsados del sólido

Otro parámetro importante a tener en cuenta es el coeficiente de pulverización catódica (*sputtering yield*), definido como el número de átomos arrancados del sólido por cada ión incidente. Un átomo desplazado de su posición de equilibrio, si adquiere suficiente energía y se encuentra cerca de la superficie, puede salir emitido hacia el exterior. Para estimar cuál será el *sputtering yield* en nuestro sistema bajo las condiciones experimentales antes citadas, podemos hacer uso de la siguiente fórmula semiempírica [7]

$$Y(E) = \frac{0.42 \alpha_s Q_s S_n(E)}{U_o [1 + 0.35 U_o S_e(\epsilon)]} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{0.5} \right]^{2.8} \quad (3.3)$$

donde α y Q_s son parámetros empíricos ajustados a los experimentos. $S_n(E)$ es la sección eficaz debida a colisiones nucleares y $S_e(\epsilon)$ es la sección eficaz (en coordenadas reducidas) debida a colisiones electrónicas. U_o es la energía de cohesión superficial y E_{th} es la energía umbral de *sputtering*. Aplicando la expresión anterior a nuestro caso concreto, obtenemos $Y = 2.2$. A su vez, medidas experimentales en la superficie Au(001) bombardeada con Ar^+ a 600 eV arrojan un valor para el *sputtering yield* de entre 2 y 2.5 [8]. La concordancia entre ambos resultados se debe en parte, como ya hemos mencionado, a que la fórmula 3.3 se encuentra parcialmente ajustada a datos experimentales.

Profundidad de penetración

Por último, es importante conocer el rango de implantación del ión incidente, para así estimar la profundidad máxima a la que se produce la mayor parte del daño. La longitud

del camino recorrido por el ión dentro del cristal antes de pararse por completo viene dado por la expresión

$$R = \int_{E_o}^0 \frac{dE}{dE/dx} \quad (3.4)$$

donde E_o es la energía del ión incidente. El ritmo de pérdida de energía cinética de éste tiene una contribución por parte de las colisiones elásticas con los núcleos de los átomos del cristal y otra contribución inelástica por colisiones con los electrones:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{e^-} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_N \quad (3.5)$$

En nuestro caso, por ser la velocidad del ión Ar^+ con 600 eV ($5.4 \times 10^6 \text{ cm/s}$) mucho menor que la velocidad de Bohr v_o ($2.2 \times 10^8 \text{ cm/s}$), podemos despreciar el frenado electrónico por ser éste menos importante que el frenado por colisiones nucleares. Integrando la ecuación 3.4 en coordenadas reducidas (cuyo desarrollo no mostramos aquí) hemos obtenido finalmente una expresión para la longitud del recorrido del ión válida únicamente dentro el rango de bajas energías en el que realizamos nuestros experimentos

$$R(\text{nm}) = \frac{9.4 E^{\frac{2}{3}} [\text{keV}] M_2^{\frac{2}{3}} (M_1 + M_2)^{\frac{4}{3}} \left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{2}{3}}}{\rho \left[\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right] M_1 Z_1^{\frac{2}{3}} Z_2^{\frac{2}{3}}} \quad (3.6)$$

E es la energía del ión incidente expresada en keV, y ρ es la densidad del material, en gr/cm^3 . M_1 y M_2 son las masas atómicas del ión y de la especie atómica del cristal, respectivamente, así como Z_1 y Z_2 sus números atómicos. Para nuestros experimentos (la mayoría con iones Ar^+ de 600 eV de energía incidiendo sobre $\text{Au}(001)$) obtenemos que la longitud media del camino recorrido por el ión antes de pararse es $R \approx 3.0 \text{ nm}$.

Es en todo caso más interesante conocer el rango proyectado, o profundidad de penetración del ión R_p . Se define como la longitud del camino a lo largo de la dirección de incidencia. Esta cantidad puede aproximarse por la expresión

$$R_p(\text{nm}) \approx \frac{R}{1 + \frac{M_2}{3M_1}} \quad (3.7)$$

Obtenemos de esta forma que la profundidad media aproximada de implantación del ión es $R_p \approx 1 \text{ nm}$. Hay que tener en cuenta que el ión llega a esta profundidad bastante frenado por las múltiples colisiones que ha sufrido previamente con los átomos del material. Por tanto, el daño estructural que haya generado a lo largo de su trayectoria, traducido en desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los átomos de la red del cristal, se debe encontrar localizado a distancias más cercanas a la superficie que el valor obtenido de $R_p \approx 1 \text{ nm}$, equivalente a las últimas 4 o 5 capas atómicas.

De nuevo es necesario recordar que esta estimación, al igual que las anteriores, ofrece unos valores previos a la posible recombinación o difusión de los defectos. Es probable que los átomos de argón migren desde el punto en que son implantados (poco profundo, por cierto) hacia la superficie, y salgan finalmente del cristal. De hecho, espectros Auger realizados inmediatamente después del bombardeo no detectan señal del gas noble, indicando que la concentración de éste en las capas inferiores a la superficie es muy pequeña o nula.

Resumen de resultados

Con los datos obtenidos en este apartado (que no hay que olvidar que se tratan de estimaciones) podemos hacernos una idea aproximada de los tipos de defectos que se generan en nuestros experimentos de bombardeo iónico. Por cada ión incidente hemos obtenido un máximo de 4 átomos desplazados de sus posiciones de equilibrio, de los cuales 2 salen expulsados al exterior, creándose por tanto aproximadamente entre 2 y 4 vacantes y entre 0 y 2 intersticiales, defectos todos estos localizados en las 3 o 4 últimas capas atómicas. Todos estos defectos pueden sufrir posteriormente recombinaciones. Así pueden desaparecer los pares de defectos vacante-intersticial (pares de Frenkel), o migrar los defectos individuales hacia los escalones, donde se aniquilan. También pueden migrar hacia la superficie (por cuestiones de preferencia energética) los defectos producidos en las planas atómicas bajo ésta, ya sean vacantes o intersticiales.

3.1.2 Difusión de defectos en superficies

El estudio de los mecanismos de difusión de especies adsorbidas tiene una importancia primordial por controlar procesos tales como el crecimiento de láminas delgadas (y por ende su estructura o morfología final) o los fenómenos de catálisis. Además, la creciente importancia que adquieren las técnicas de simulación obliga de algún modo a conocer con mayor detalle los procesos de difusión para así poder modelizar el crecimiento y predecir mejor el comportamiento de ciertos materiales. En nuestro caso, la difusión controla la morfología de la superficie que observemos a temperatura ambiente, pues sabemos que ésta proviene de la migración y coalescencia de los defectos individuales generados en las colisiones durante el bombardeo iónico. Veremos más adelante que la peculiaridad de los defectos observados en la superficie Au(001) se debe en buena parte a las especiales características de la difusión sobre la misma.

Cada vez existen más evidencias de que los procesos de difusión presentan en ciertos casos un comportamiento complejo, habiéndose descubierto nuevos mecanismos lejos de los simplificados modelos que consideran un único tipo de difusión ajustado a un comportamiento de tipo Arrhenius. En general se considera que la difusividad de una especie, cuando $E_A \gg kT$, se puede ajustar a la fórmula

$$D = D_o e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (3.8)$$

donde E_A es la energía de activación y D_o el factor preexponencial del proceso de difusión. Aceptar esta expresión implica suponer que la especie se difunde mediante un único mecanismo cuya frecuencia de saltos obedece una ley de Arrhenius ($\nu = \nu_o \exp(-E_A/kT)$), y que además su trayectoria se ajusta a un camino aleatorio, moviéndose entre punto y punto sin correlación alguna entre los saltos. Esta suposición en general no es válida a altas temperaturas (concretamente cuando $kT \sim E_A/2$), donde sí puede existir una correlación importante entre los desplazamientos, el comportamiento de tipo Arrhenius desaparece y surgen mecanismos de difusión complejos. De hecho, a muy altas temperaturas ($E_A \ll T$) el movimiento de las partículas difundiendo puede parecerse más a un desplazamiento browniano, sin *descansar* en sitios estables. Pero la influencia de la temperatura no debe restringirse simplemente al cambio en el comportamiento de la difusión de las partículas, sino también a la aparición de nuevos mecanismos, generalmente más complicados que los

que tienen lugar a bajas temperaturas [6]. Así pueden tener lugar difusión entre capas, producción de adátomos, múltiples excitaciones, o creación espontánea de vacantes [9]. Por ejemplo, los fenómenos cooperativos pueden explicar la difusión entre capas, que reducen de forma efectiva la barrera de potencial [10].

Una complicación añadida es el prefactor D_o . Contiene la contribución entrópica del sustrato, que a su vez depende de la estructura del mismo. Debido en parte a la mayor dificultad que entraña su estimación correcta, su papel en los procesos de difusión ha sido considerado por lo general menos importante que el de la energía de activación. Ello a pesar de las ocasiones en que se han dado a conocer valores del prefactor lejos de los comúnmente aceptados [13]. D_o depende mucho del sistema y del mecanismo concreto de difusión, por lo que a menudo no es suficiente conocer sólo E_A para describir correctamente la difusión en un determinado sistema. Se ha descrito incluso la existencia de una correlación entre D_o y E_A (ley de Meyer-Neldel) [12], así como la importancia de incluir el efecto de las vibraciones atómicas en ambos valores para describir correctamente la dependencia de la difusión con la temperatura [11]. También se ha observado experimentalmente [13] que de la interacción adsorbato-sustrato no sólo depende el valor de la energía de activación, sino también la existencia de correlación entre saltos y el valor del factor pre-exponencial. En el caso de interacciones débiles, se han detectado unos valores de D_o extremadamente bajos. Una interacción fuerte, por el contrario, puede alterar localmente la estructura atómica debajo de la especie bajo difusión [14], complicando sobremanera un tratamiento sencillo del problema.

La aparición de mecanismos complejos de difusión superficial no tiene lugar exclusivamente cuando kT se aproxima o es mayor que E_A . Depende también de la estructura superficial, con lo que es de esperar poder observar fenómenos asociados a unas determinadas geometrías. Un ejemplo es el relativamente sencillo y bien conocido mecanismo de intercambio en la difusión de adátomos, que se sabe que tiene lugar predominantemente en las superficies (001) [15]. Otro ejemplo algo más complicado es el de la difusión de cadenas lineales (dímeros, trímeros, etc...) en las superficies reconstruidas (011) 2×1 (de oro o platino), que tiene lugar anisótricamente a lo largo de los canales de la reconstrucción mediante la subida y bajada a la misma de uno de los átomos de la cadena [16, 17]. La anisotropía y la puesta en marcha de mecanismos complejos de difusión, favorecidos por la reconstrucción, se ha observado también en otros sistemas, como Au(111) [18], o Au(001) [19].

Hasta ahora nos hemos referido principalmente a la difusión de adátomos o vacantes, aunque el estudio de la migración de sus agregados tiene una importancia tecnológica equivalente o superior al de los primeros. La complejidad que exponen sus procesos de difusión (procesos a muchos cuerpos, deformaciones locales del agregado, dependencia de su orientación sobre el sustrato, interacción con otros defectos del entorno, etc...) es muy superior al de los defectos simples, por lo que muchos de los casos estudiados hasta ahora han tratado de entenderlos desde el punto de vista de las simulaciones [20]. Como ejemplo, se ha observado experimentalmente que el movimiento de las islas de adátomos en Cu(001) tiene lugar principalmente por la difusión de vacantes entre ellas [21].

Esta última observación guarda relación con un tema que nos interesa especialmente, y es el de la importancia de las vacantes en el transporte de masa en superficies. Ésta posee una contribución mayor por parte de las vacantes si tanto la energía de formación como la de migración son menores que en el caso del adátomo, lo cual parece ocurrir, por

ejemplo, en Cu(001) [21, 22, 23]. Así, en condiciones de equilibrio, el transporte de masa en esta superficie está controlado por las vacantes. Así parecen también confirmarlo otros recientes resultados experimentales [24], que muestran que la difusión en Cu(001) tiene lugar por la migración de una muy pequeña concentración de vacantes.

3.2 Resultados experimentales: defectos a bajas dosis

3.2.1 La superficie Au(001) reconstruída 5×20

Antes de proceder a exponer los resultados de las investigaciones de bombardeo iónico, es fundamental entender con cierto detalle la superficie bajo estudio, Au(001)- 5×20 , ya que los resultados dependen en buena parte de la peculiar reconstrucción que ésta adquiere, y que también poseen las superficies Ir(001) y Pt(001).

Ya en 1965 Hagstrom *y col.* [25] observaron con difracción de electrones de baja energía (LEED) la aparición de una periodicidad 5×1 superpuesta a la de la orientación fcc(001) que atribuyeron a una cierta estructura de dominios en la superficie limpia del platino. Poco después, Fedak *y col.* [26, 27] descubrieron el mismo diagrama de difracción en Au(001), resolviendo esta vez una periodicidad 5×20 . Atribuyeron acertadamente este diagrama a una capa hexagonal descansando sobre el substrato cuadrado, pero erróneamente pensaron que estaba formada por impurezas. Estudios posteriores [28] estudiaron con detalle este tipo de reconstrucción, demostrando que efectivamente la superestructura la forman átomos del mismo metal, y que la periodicidad “larga” puede variar entre los tres metales que reconstruyen de esta manera.

Fiorentini *y col.* [29] usaron cálculos *ab initio* para estudiar los mecanismos de reconstrucción de las superficies (001) de los metales de transición $5d$ Ir, Pt y Au y de los $4d$ Rh, Pd y Ag, demostrando que ésta es favorable únicamente para los primeros, mientras que no lo es para sus vecinos isoelectrónicos $4d$. Existe un equilibrio delicado entre la energía ganada procedente de la nueva simetría de la última capa hacia un empaquetamiento más denso y la energía perdida por la falta de registro entre la nueva capa hexagonal y el substrato cuadrado. Este balance sólo es favorable para los metales $5d$, ya que su superficie sufre una carga compresiva mucho más alta que en los metales $4d$. La alta tensión superficial está provocada una reducción de carga en los orbitales d causada a su vez por una fuerte hibridación sp . La fuerte tendencia de los átomos en la última capa a establecer enlaces entre ellos y la inconmensuralidad y falta de registro entre las capas pseudohe-xagonal y cuadrada confieren a la primera un cierto carácter *flotante*. De forma ilustrativa (aunque poco rigurosa) se puede afirmar que los átomos en la última capa tienen mayor tendencia a coordinarse con los vecinos laterales dentro de la misma capa que con los vecinos inferiores de la segunda, creando un cierto desacoplo entre ambos planos atómicos. Veremos que este comportamiento tiene mucha importancia a la hora de explicar ciertas observaciones detalladas más adelante. La falta de registro entre las dos últimas capas provoca la aparición de la peculiar estructura de canales que mostramos en la figura 3.2, con una periodicidad de 5×20 . Un diagrama de difracción LEED (figura 3.3) muestra la periodicidad 5 del periodo corto de la reconstrucción, en este caso de nuestra muestra de platino, así como la simetría hexagonal de la última capa. La diferencia de altura entre las partes altas y bajas de los canales de la reconstrucción proviene de las distintas posiciones

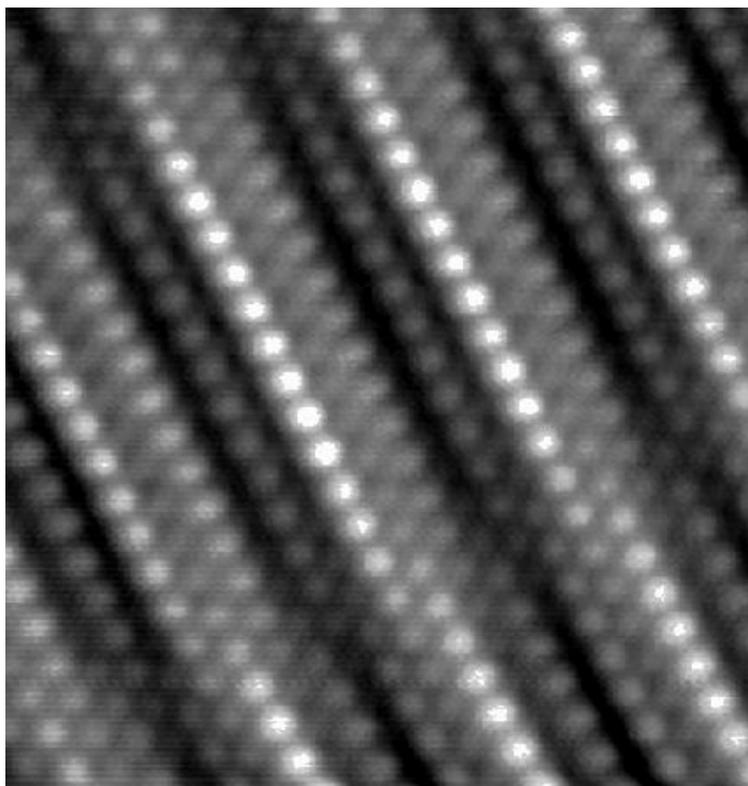


Figura 3.2: Imagen de STM con resolución atómica de la superficie Au(001) 5×20 . Destaca la fuerte corrugación existente, en forma de canales que siguen una dirección compacta $\langle 110 \rangle$ respecto del sustrato con simetría cuadrada. Se observa que la periodicidad corta de la reconstrucción con periodo $n = 6$ (en la dirección perpendicular a la que siguen los canales), y la periodicidad larga con $n \approx 25$, que ocupa aproximadamente todo el largo de la foto. Se puede observar también la simetría hexagonal en las posiciones atómicas.

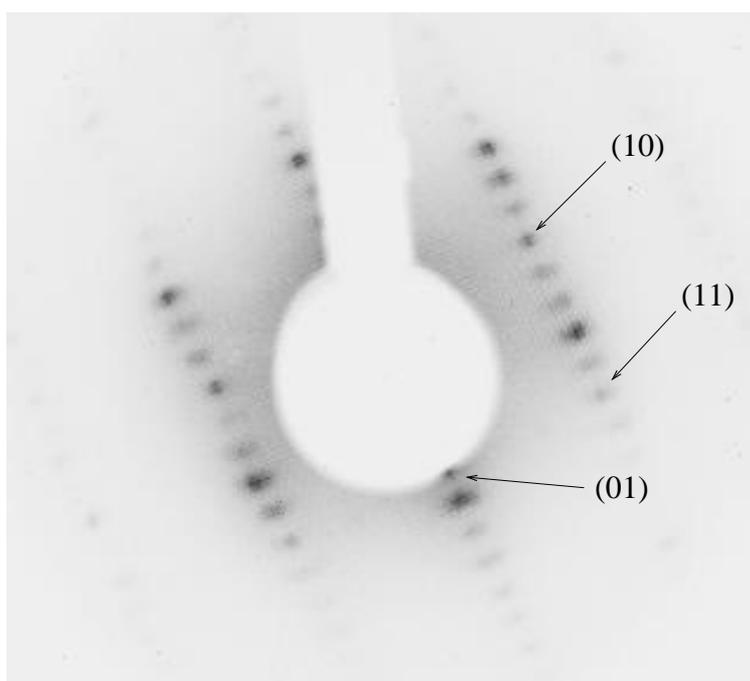


Figura 3.3: Diagrama de difracción LEED de la superficie Pt(001) reconstruída, para una energía de 200 eV. Señalamos algunos puntos principales asociados al sustrato con simetría cuadrada, a la vez que también se observan los puntos secundarios, asociados a la reconstrucción y con periodicidad $1/5$ respecto a la red principal (periodicidad 5 en el espacio real). Se ve que en la superficie de la muestra sólo existe un dominio de la reconstrucción. A esta energía es observable un hexágono formado por los puntos más brillantes. Refleja la simetría de la última capa.

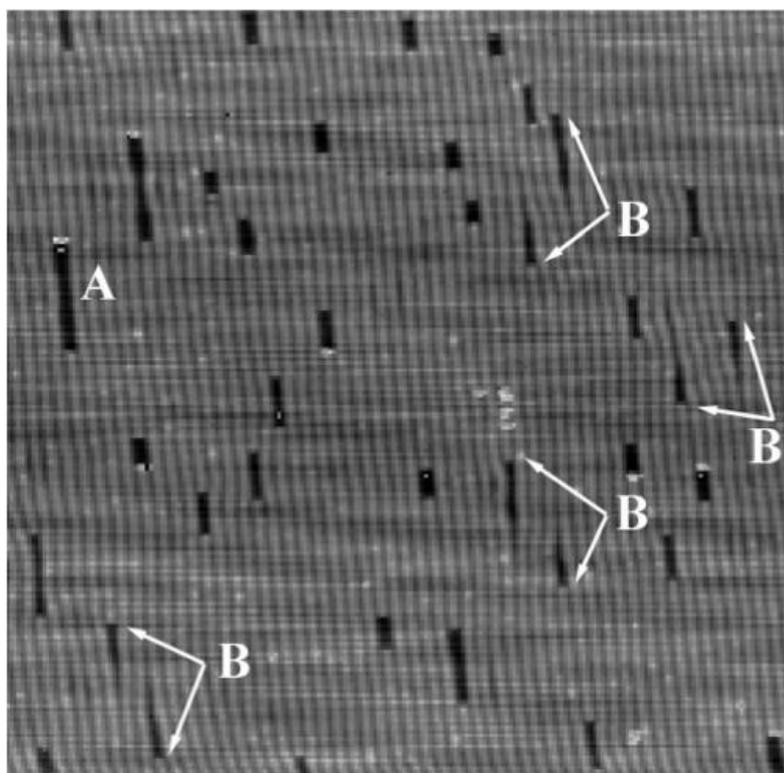


Figura 3.4: ($83 \times 83 \text{ nm}^2$) Aspecto de la superficie Au(001) tras ser bombardeada con una dosis $\phi \approx 0.05 \text{ ML}^+$ de iones Ar^+ con una energía $E = 600 \text{ eV}$. Aparecen dos tipos de defectos. **A:** *depresiones* y **B:** dislocaciones en las líneas de la reconstrucción, que generalmente aparecen agrupadas en pares con vectores de Burgers opuestos.

en las que descansan los diferentes átomos de la capa hexagonal sobre los átomos de la capa inferior con simetría cuadrada. Mientras algunos descansan en posición *top*, otros descansan en posición *hollow*.

3.2.2 Observación de los defectos tras el bombardeo iónico

En la figura 3.4 se muestra el aspecto de la superficie Au(001) tras ser bombardeada con iones de baja energía (600 eV) a temperatura ambiente. La dosis recibida por la superficie es aproximadamente 0.05 ML^+ , donde 1 ML^+ equivale a un ión incidente por cada átomo de la superficie. Los únicos defectos visibles están marcados en la imagen con las letras **A** y **B**, apareciendo como zonas ligeramente hundidas y con una anchura de un período corto de la reconstrucción. Como veremos a continuación, no son islas de vacantes.

- **Depresiones:**

Los defectos marcados como **A** en la figura 3.4 tienen forma alargada a lo largo de la dirección de la reconstrucción, y los hemos denominado *depresiones*. Se observa en algunos casos, especialmente en las *depresiones* más alargadas, cierta relajación lateral en las líneas de la reconstrucción adyacentes.

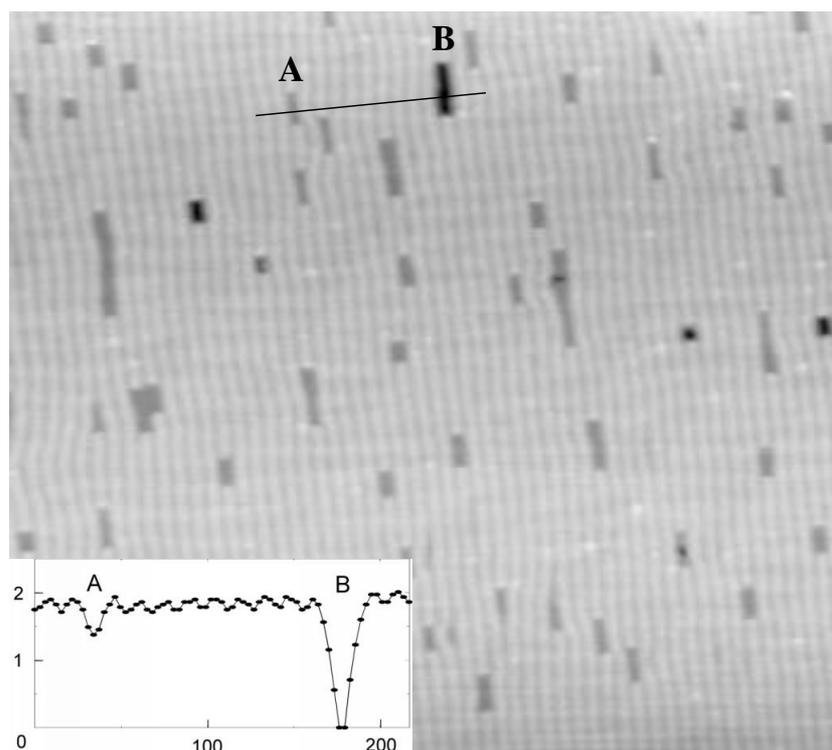


Figura 3.5: ($50 \times 54 \text{ nm}^2$) Coexistencia de *depresiones* e islas de vacantes. En el perfil de alturas relativas se observa que la depresión tiene una profundidad de tan sólo 0.6 \AA , mientras que la isla de vacantes, cuya anchura es también de un período corto de la reconstrucción, tiene una profundidad de 2.0 \AA .

- **Dislocaciones en las líneas de la reconstrucción:**

Los defectos tipo **B** de la figura 3.4 tienen el aspecto de dislocaciones en las líneas de la reconstrucción, y suelen estar agrupadas formando pares de dislocaciones con vectores de Burgers opuestos. Efectivamente, se observa cómo una línea de la reconstrucción se corta en un punto, y las líneas laterales adyacentes se cierran progresivamente sobre ese punto tras sobrepasarlo, de forma análoga a lo que ocurre con los planos atómicos alrededor de una línea de dislocación.

La longitud de estos defectos varía, pero su profundidad, medida con el STM, es constante y de $0.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Se podría objetar que, al ser defectos estrechos, la punta del microscopio no penetra plenamente, otorgando una profundidad menor que la que realmente pudieran tener. Esta objeción queda anulada al observar que bajo dosis de irradiación similares, las *depresiones* coexisten con alguna isla de vacantes de la misma anchura (figura 3.5), marcándose para esta última una profundidad de 2.0 \AA .

Por otro lado, no cabe esperar que estos defectos observados a muy bajas dosis sean producto de impactos individuales pues, por lo señalado en el apartado anterior, cada ión con una energía de 600 eV es capaz de producir un máximo de 3 o 4 pares de defectos puntuales, incluso antes de su posible recombinación. Viendo el tamaño de los defectos generados parece claro que éstos son más bien el resultado de la agregación de defectos individuales creados por varios impactos. A esta misma conclusión se puede también llegar

tras la realización posterior de experimentos de bombardeo iónico sobre Au(001) a baja temperatura [32]. Al inicio de estas observaciones (también llevadas a cabo a baja temperatura, $T \approx 80$ K) sólo son visibles unas pequeñas manchas que en cierto modo recuerdan a *depresiones* cortas. Pero al cabo de varias horas de toma de imágenes continuadas, tras la elevación gradual de la temperatura de la muestra unos pocos grados y la más que probable influencia de la punta en la movilidad de los defectos, aparecen ya *depresiones* largas, similares a las que observamos a temperatura ambiente.

Es necesario señalar que bajo una energía de 600 eV no observamos islas de adátomos, mientras que otros experimentos bajo condiciones similares han identificado la existencia conjunta de islas de adátomos y de vacantes. Así, experimentos de bajas dosis de bombardeo con Ar^+ a 600 eV sobre Cu(001) a temperatura ambiente [30] han observado ambos tipos de defectos, al igual que sobre Pt(111) a temperaturas inferiores a 550 K [31], también con bajas dosis de Ar^+ a 600 eV. Se ha observado incluso que en Al(111), a bajas dosis y energías de bombardeo, se forman exclusivamente islas de adátomos [3].

Concluyendo esta sección, podemos afirmar que una muy baja dosis de irradiación con iones de baja energía sobre la superficie Au(001) genera un nuevo tipo de defectos que no son las comúnmente observadas islas de vacantes, y que seguramente provienen del resultado de la agregación de defectos individuales generados por varios impactos iónicos.

3.3 Simulación de adátomos

Ya dijimos en algún momento que durante algún otro experimento de bombardeo iónico bajo condiciones similares, otros autores han observado [30] la producción, además de islas de vacantes, de islas de adátomos. Esto no ocurre en nuestros experimentos. La inexistencia de islas de adátomos puede explicarse fundamentalmente por tres razones:

1. Por la rápida migración y posterior aniquilación de los adátomos en los escalones superficiales, antes de que nucleen en islas que comiencen a crecer.
2. Por la recombinación directa de los adátomos con las vacantes, también generadas en las proximidades del impacto iónico.
3. Por último, existe la no despreciable posibilidad de la reincorporación del adátomo a la capa hexagonal, que lo absorbe, sin la necesidad de que éste se recombine directamente con una vacante. Debido al carácter *flotante* y a la inconmensurabilidad de dicha capa, a ésta le puede resultar energéticamente favorable incorporar adátomos. Esta posibilidad cobra importancia si en las proximidades existe alguna vacante y la densidad atómica de la capa además se ha visto reducida. En este caso, se trataría de una recombinación indirecta adátomo-vacante.

Para contrastar esta última posibilidad, hemos realizado simulaciones de dinámica molecular, estudiando el comportamiento de los adátomos en la superficie del oro. Estas simulaciones se han realizado en una superficie relajada Au(001), sobre la cual se han depositado varios adátomos. Tras una relajación inicial de la celda de simulación a temperatura cero, minimizando la energía del sistema, comienza la dinámica a 400 K. El resultado es inmediato: los adátomos son inestables e inmediatamente se *sumergen* en la

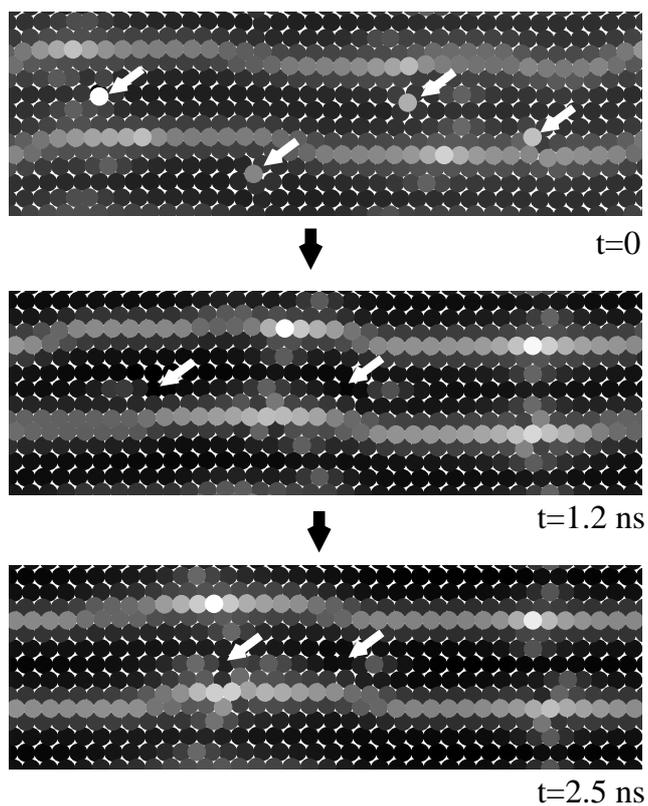


Figura 3.6: Simulación de adátomos sobre la superficie reconstruida Au(001) a una temperatura de 400 K. Cuatro adátomos se colocan sobre la superficie relajada. De inmediato, éstos se hunden: dos de ellos en la capa hexagonal, y los otros dos entre la capa hexagonal y la siguiente con simetría cuadrada (por lo que no son visibles en la imagen). Los dos hundidos en la capa hexagonal se difunden a gran velocidad a lo largo de la fila compacta, siguiendo la dirección de la reconstrucción, mediante procesos de intercambio. Se puede observar que la configuración que adquiere el intersticial es la de un *crowdion* (ver texto).



Figura 3.7: Aspecto de la superficie Au(001) a $T \approx 90$ K tras ser bombardeada a esa misma temperatura. La dosis de iones es equivalente a la necesaria para obtener *depressiones* a temperatura ambiente. Sin embargo, sólo se observan pequeñas manchas (que recuerdan a *depressiones* cortas) y alguna dislocación suelta. Tampoco hay islas de adátomos. De la referencia [32].

capa hexagonal e incluso por debajo de ella, entre la dos últimas capas, en forma de intersticiales. Concretamente, en las imágenes mostradas (Fig. 3.6), de los cuatro adátomos colocados sobre la superficie, dos de ellos se incorporan a la capa hexagonal y otros dos se sumergen entre las dos últimas (por ello no son visibles en las imágenes mostradas en la figura 3.6, pero sí lo son visualizando las capas aisladamente). Estos resultados parecen sugerir que la aniquilación de los adátomos generados durante el bombardeo puede venir por la incorporación directa de los mismos a la capa hexagonal, sin la necesidad de que se recombinen con las vacantes también generadas. Esta posibilidad cobra mayor relevancia si en el entorno del adátomo la densidad atómica superficial se ha visto reducida por la generación adicional de vacantes durante el impacto iónico. Este proceso podría considerarse como una recombinación adátomo-vacante indirecta, de largo alcance.

Posteriormente se han realizado experimentos de bombardeo iónico a baja temperatura sobre Au(001) [32], para tratar de frenar la difusión. Así nos podemos hacer una mejor idea del comportamiento de los defectos generados por la colisión antes de su posible recombinación o aniquilación. En ninguno de estos experimentos, realizados entre $T \approx 80$ K y $T \approx 100$ K, se observan islas de adátomos. En la imagen 3.7 se observa la superficie Au(001) a $T \approx 90$ K tras el bombardeo a esa misma temperatura, aproximadamente. La dosis iónica es equivalente a la necesaria para conseguir *depressiones* a temperatura ambiente (de hecho, tras varias horas tomando imágenes de la superficie, con la suave y gradual elevación de la temperatura de la muestra y, principalmente, por la más que probable influencia de la punta, acaban apareciendo *depressiones* alargadas, con un aspecto muy similar al que encontramos en los experimentos a temperatura ambiente). En la imagen 3.7

aparecen repartidos por la superficie defectos con un aspecto similar a agujeros o pequeñas *depressiones*, probablemente formadas por unas pocas vacantes. Aunque pueden también ser el producto de la difusión de varios defectos puntuales, no han llegado ni mucho menos al estado observado tras bombardear a temperatura ambiente, con *depressiones* mucho más largas. No se observa tampoco la existencia de islas de adátomos. La energía de difusión de adátomos de oro sobre Au(001) reconstruido ha sido estimada experimentalmente en $E_A \approx 0.2$ eV [34]. Suponiendo un prefactor vibracional de frecuencia de intentos $\nu_o \approx 10^{13} \text{s}^{-1}$, podemos calcular la frecuencia de saltos como $\nu = \nu_o \exp(-E_A/kT)$, obteniendo $\nu = 0.04 - 80 \text{s}^{-1}$ para el rango de temperaturas $T = 70 - 100$ K. La distancia media recorrida por una especie difundiendo siguiendo un camino aleatorio y sin correlación entre sus saltos es $R^2 = Nl^2$, donde N es el número total de saltos y l la longitud de cada salto. Entre la generación de los adátomos y las primeras observaciones experimentales puede transcurrir a lo sumo una hora. Así, finalmente estimamos que un adátomo recorre en promedio $R \approx 10 - 10^4$ Å en el rango de temperaturas antes mencionado ($T = 70 - 100$ K).

Vemos que este margen de temperaturas es suficientemente amplio como para que no podamos asegurar que los adátomos, en el momento de la observación con el STM, se deban encontrar en las proximidades del impacto durante el que presumiblemente se generaron, tal y como se detecta en otros experimentos [4], también realizados a baja temperatura (aunque en sistemas con una energía de activación algo mayor que la de nuestro sistema). No podemos por lo tanto asegurar que los adátomos no hayan podido migrar a una cierta distancia del punto del impacto iónico. Sí que podemos sugerir, sin embargo, que la difusión es suficientemente lenta como para poder esperar que no todos los adátomos lleguen a aniquilarse en los escalones. Más bien esperaríamos que durante su difusión se encontraran varios entre sí y formaran el núcleo estable de una isla. A las bajas temperaturas a las que se han realizado estos experimentos esperaríamos una densidad no despreciable de islas de adátomos. Como éste no es el caso, la hipótesis más probable que explique la inexistencia de islas de adátomos es la recombinación de éstos en la superficie, ya sea con las vacantes también generadas o directamente hundiéndose en el sustrato, como de hecho parecen sugerir las simulaciones de dinámica molecular.

El fenómeno de incorporación de adátomos al sustrato es bien conocido en otros sistemas, siendo uno de los más estudiados el de una monocapa de cobre sobre la superficie Ru(0001). Tras crecer la monocapa y calentar, se observa que la estructura estable es la de una monocapa pseudomórfica de Cu sobre el sustrato Ru(0001), con su mismo parámetro de red. Pero la evaporación posterior de cobre no genera islas de adátomos, sino que éstos se incorporan a la monocapa ya existente de cobre, con la consiguiente generación de dislocaciones de desajuste que tiene lugar por la diferencia de parámetros de red entre el sustrato de Ru y las regiones de la monocapa de Cu donde se incorporan los adátomos [33]. De ello se deduce que en este sistema es energéticamente favorable la incorporación al sustrato (de cobre, en este caso) de adátomos del mismo elemento, a pesar de no ser ésta la situación termodinámicamente más estable. Éste puede ser también el caso de la superficie Au(001) para con adátomos de oro.

3.3.1 Mecanismos de difusión de los adátomos

Aunque es necesario realizar un mayor número de simulaciones para obtener una mejor estadística, parece que la difusión de los adátomos de Au sobre Au(001) muestra dos características importantes. Por un lado, la difusión es anisótropa, a lo largo de la dirección de la reconstrucción. Este es una conclusión a la que se ha llegado también en otros trabajos de difusión sobre el mismo sistema o similares: Au/Au(001)[34], Pt/Pt(001)[16] y Fe/Au(001)[35]. Por otro lado, los adátomos incorporados a la capa hexagonal adquieren una especial configuración al convertirse en intersticiales: la de un *crowdion*. Éste es un mecanismo de difusión (o también una configuración estructural) que consiste en la alineación de varios átomos (incluido el intersticial) a lo largo de una dirección cristalográfica compacta. Las posiciones de estos átomos están relajadas respecto a las posiciones originales en la red sin deformar, para acomodar al intersticial adicional. Esta tipo de configuraciones poseen una energía de activación para la difusión generalmente baja, lo que también parece cumplirse en nuestro caso. Ello se deduce directamente de la gran velocidad a la que se desplaza el intersticial (o más bien el centro de masa del *crowdion*) en el corto tiempo transcurrido durante la simulación. Las filas compactas de la superficie funcionan como canales donde se libera y propaga la tensión compresiva generada por el intersticial. Se trata éste de un ejemplo muy claro de mecanismo de difusión complejo y propio de una determinada superficie, tal y como comentábamos en el apartado 3.1.2. Da lugar a difusión a largo alcance, mediante el movimiento cooperativo de grupos de átomos, cuyo origen se encuentra, como cabría haber esperado, en la peculiar estructura de la superficie reconstruida Au(001).

3.4 Simulación de vacantes superficiales

Como ya vimos en un apartado anterior, un ión Ar^+ con 600 eV de energía genera, a lo sumo, unos pocos defectos puntuales en una región muy cercana a la superficie. Las estimaciones sugieren el desplazamiento de sus posiciones de equilibrio de unos 4 átomos como máximo, de los cuales 2 son emitidos al exterior del sólido. Y estos defectos aparecen en la última o últimas capas antes de su posible recombinación.

El tamaño medio de las *depresiones* aparecidas tras el bombardeo requiere que provengan de la aglomeración por difusión de varios defectos puntuales. Es decir, no pueden ser el resultado de colisiones puntuales. Es por ello que hemos analizado la energética y dinámica de las vacantes en la superficie bajo estudio con simulaciones atomísticas. Éstas deberían aclararnos cuál es el origen de la estructura de las *depresiones* desde su origen. En primer lugar estudiaremos la energía de las vacantes en la superficie Au(001), que veremos enseguida que depende de sus posiciones, ya que éstas no son equivalentes dentro de la celda 5×20 . Para ello hemos partido de una celda de simulación con un tamaño 4×1 (en unidades de la celda unidad 5×20), y con 7 planos atómicos en la dirección z , con un total de 5600 átomos. Para evitar efectos de superficie del lado inferior, las posiciones atómicas de las dos últimas capas atómicas se mantienen fijas. Se relajan las posiciones atómicas calentando inicialmente todo el sistema a 600 K y enfriando lentamente. Tras una minimización final de la energía potencial podemos suponer que los átomos se encuentran en sus posiciones más estables. Una vez llegados a este punto calculamos la energía total

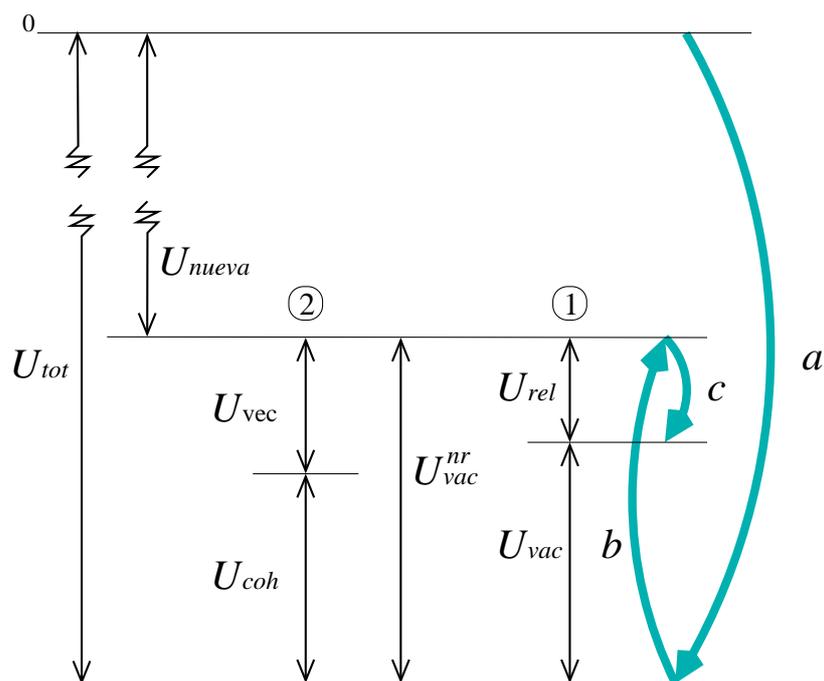


Figura 3.8: Esquema de las energías evaluadas durante el proceso de formación de una vacante bajo el modelo de potencial interatómico *glue*. La retirada de un átomo del sistema eleva la energía potencial total de éste (inicialmente U_{tot}) una cantidad U_{vac}^{nr} , que se reduce a U_{vac} si se deja relajar minimizando la energía total del sistema. Las flechas curvas indican tres procesos: el de construcción del sistema (*a*), el de extracción del átomo (*b*), y el de relajación del sistema (*c*). Por otro lado, en la columna 2, se muestra otra posible interpretación de la energía de la vacante antes de relajar (U_{vac}^{nr}), como suma de la energía de cohesión del átomo extraído del sistema y la energía de los enlaces rotos entre dicho átomo y sus vecinos.

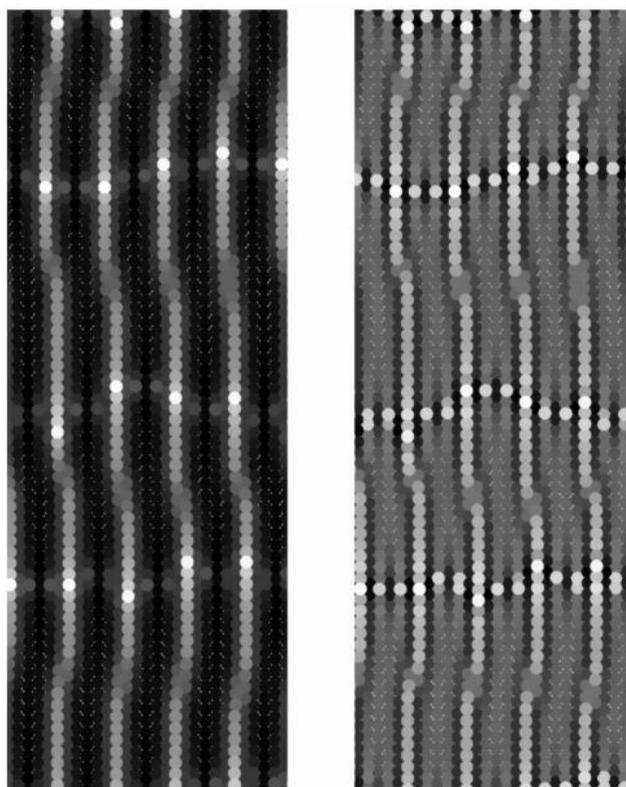


Figura 3.9: Topografía (izquierda) y energía de las vacantes (derecha) en la misma región de la superficie Au(001) simulada con el potencial *glue*. Ambas representaciones usan escala de grises. En el caso de la topografía, los átomos más claros son los más altos. En la figura de las energías, los círculos más claros representan el lugar en el que las vacantes tienen **menor** energía. Está clara la correlación: las vacantes en las posiciones más altas (situadas en general a lo largo de la parte elevada de la reconstrucción) son las que tienen menor energía.

del sistema, U_{tot} , que para el modelo *glue* no es más que la suma de la energía potencial de todos los átomos que componen la celda de simulación:

$$U_{tot} = \sum_i U_i \quad (3.9)$$

donde U_i se puede identificar con la energía de cohesión del átomo en cuestión. En el esquema de la figura 3.8 se representa U_{tot} , mediante el proceso *a*, como proveniente de la construcción de la celda de simulación. Para calcular la energía de una vacante, se extrae el átomo correspondiente de la celda de simulación (proceso *b* de la figura 3.8) y se evalúa la nueva energía del sistema U_{nueva} . La diferencia entre la energía de la celda con y sin el átomo nos da la energía de la vacante antes de la relajación de sus vecinos, y que hemos llamado energía de vacante no relajada U_{vac}^{nr} :

$$U_{vac}^{nr} = U_{nueva} - U_{tot} \quad (3.10)$$

Después se dejan relajar las posiciones atómicas ante esta nueva configuración, lo que se representa como el proceso c . Finalmente, la energía de la vacante, resultado de la relajación, se define como

$$U_{vac} = U_{vac}^{nr} - U_{rel} \quad (3.11)$$

donde U_{rel} , es la energía de relajación del sistema. En la columna 2 del esquema 3.8 se muestra otra posible interpretación a la energía de la vacante antes de su relajación U_{vac}^{nr} . Es posible identificar en ella dos contribuciones. En primer lugar, la energía de cohesión del átomo extraído del sistema (U_{coh}), y en segundo lugar, la energía de los enlaces rotos con los vecinos del entorno (U_{vec}).

En la figura 3.9 mostramos los resultados de las simulaciones la topografía superficial, representando la altura, como es habitual, en escala de grises. Se observa la peculiar estructura de los canales de la reconstrucción 5×20 , reproduciendo aceptablemente la imagen experimental de la misma. Por otro lado, en la figura se representa la energía de las vacantes, U_{vac} , también en escala de grises. Esta vez la escala se encuentra ajustada entre los valores inferior y superior de las energías de las vacantes. Hay que destacar la notable variación de la energía de las vacantes en función de su posición exacta en la superficie. Más concretamente, se observa que las vacantes situadas en las posiciones más elevadas de la superficie (generalmente en la parte más alta de la reconstrucción) tienen en promedio menor energía que el resto. Más adelante veremos que esto tiene consecuencias profundas en los procesos de difusión de las vacantes en esta superficie.

3.5 Difusión de vacantes

En este apartado combinaremos resultados de dinámica molecular y observaciones experimentales con las que hemos tratado de entender cómo es la difusión de las vacantes en la superficie Au(001) para con ello interpretar la generación y naturaleza de los defectos observados. Veremos que las simulaciones de dinámica molecular ofrecen unos resultados que, si bien no podemos inferirlos de manera directa con las observaciones, sí que podemos concluir que éstas son perfectamente compatibles con las simulaciones e incluso sugieren fuertemente los mismos resultados.

3.5.1 Simulaciones

Una vez que sabemos que la energía de las vacantes en la superficie Au(001) depende de su posición exacta en ésta, procederemos a estudiar cuál es su dinámica. Ya mencionamos en el apartado anterior que la imposibilidad de que las *depresiones* provengan de colisiones iónicas individuales hace que la difusión de los defectos puntuales juegue un papel determinante en la configuración final de los defectos observados. Por ello la hemos estudiado realizando varias simulaciones de dinámica molecular a distintas temperaturas, entre 600 y 800 K. El límite inferior de estas temperaturas lo marca el coste computacional. La difusión de las vacantes a una temperatura más baja de 600 K es demasiado lenta como para poder observar los procesos en un tiempo razonable. En cambio, a temperaturas mayores de 800 K, se genera cierto desorden estructural que impide seguir con claridad los

fenómenos de difusión. Así mismo, pueden generarse espontáneamente otras vacantes distintas de las colocadas inicialmente. Es por tanto un equilibrio entre el coste computacional y la observación “limpia” de los procesos de difusión lo que abre ese pequeño margen de temperaturas señaladas. El sistema inicial, compuesto por varios miles de átomos, consta de una celda de simulación con la superficie reconstruida. Antes de comenzar la simulación, se colocan varias vacantes en la superficie, distribuidas de forma aleatoria en la capa hexagonal. La evolución temporal del sistema se muestra en la figura 3.10. Se observan dos pasos bien definidos.

1. **Migración de las vacantes a posiciones de mínima energía:** En un primer lugar, las vacantes *suben* a la parte más alta de la reconstrucción, lo que se explica al tener éstas una menor energía en dicho lugar, como ya hemos demostrado y discutido en el apartado anterior. Todas las vacantes se sitúan en estos puntos en tiempos relativamente cortos, en comparación con la duración total de la simulación.
2. **Difusión anisótropa:** Tras situarse en estos puntos de mínima energía, las vacantes se difunden anisótricamente siempre a lo largo de la dirección de la reconstrucción. De entre todas las simulaciones realizadas no hemos llegado a observar saltos de las vacantes entre una fila de la reconstrucción y la adyacente.

Es fácil imaginarse que, tras el encuentro de varias vacantes y la formación de un núcleo estable, la posterior incorporación de nuevas vacantes dará lugar a una fila de las mismas. Por ejemplo, en la figura se observa cómo dos vacantes migran para coalescer y formar una divacante. De hecho, la difusión anisótropa de adátomos en las superficies Au(001) y Pt(001) ha sido puesta de manifiesto [34]. Hemos realizado simulaciones similares con divacantes y trivacantes, pues es posible que éstas también puedan ser generadas durante el bombardeo. Aunque en los tiempos de simulación limitados de que disponemos no hemos observado procesos de difusión de dichos defectos (probablemente debido a la mayor energía de activación requerida), sí que *suben*, al igual que las monovacantes, a la parte más alta de la reconstrucción. Además, los resultados, tanto para monovacantes como para divacantes y trivacantes, son cualitativamente similares a las diferentes temperaturas a las que hemos realizado las simulaciones.

Concluyendo este apartado, diremos que las simulaciones ofrecen como resultado que la peculiar reconstrucción de la superficie Au(001) da lugar a que la difusión de las vacantes sea anisótropa a lo largo de la dirección de la reconstrucción.

3.5.2 Observaciones experimentales

Para encontrar indicios claros del carácter anisótropo en la difusión de las vacantes, podemos analizar la distribución de los defectos en la superficie. En la imagen 3.11 se muestra el estado de la superficie tras ser bombardeada con una dosis algo mayor que la que produce únicamente *depressiones*. En este momento no nos preocupa el origen y carácter de las *depressiones* ni su evolución posterior, que ya discutiremos detalladamente en los capítulos siguientes. Para lo que nos interesa en este momento, diremos que los defectos que aparecen en la imagen son principalmente islas de vacantes. Éstas aparecen en un estado posterior al de las *depressiones* y evidentemente, también provienen de la difusión y aglomeración

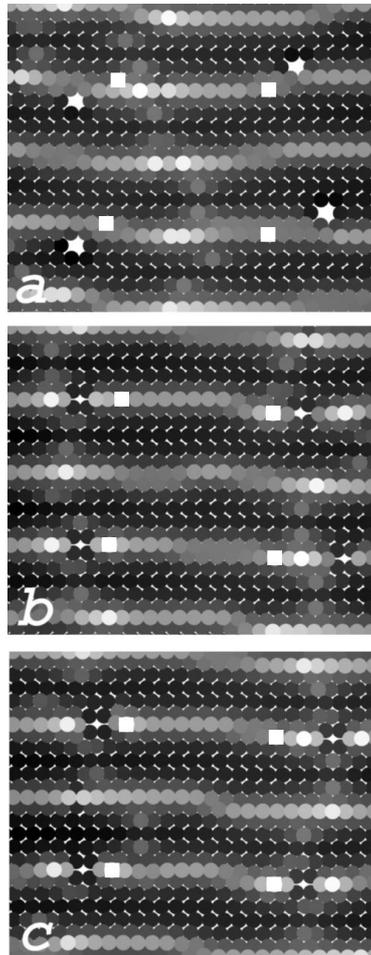


Figura 3.10: Simulación de dinámica molecular de difusión de vacantes en la superficie reconstruída Au(001). El cuadrado blanco es una referencia fija. Se muestran tres pasos de la simulación. En el estado inicial (a), las vacantes han sido distribuídas en diferentes puntos de la superficie antes del comienzo de la simulación. Poco después (b), las cuatro vacantes han acabado migrado a la parte más alta de la reconstrucción. Finalmente (c), se observa como las vacantes de nuevo han difundido, pero siempre a lo largo de la dirección compacta de la reconstrucción.

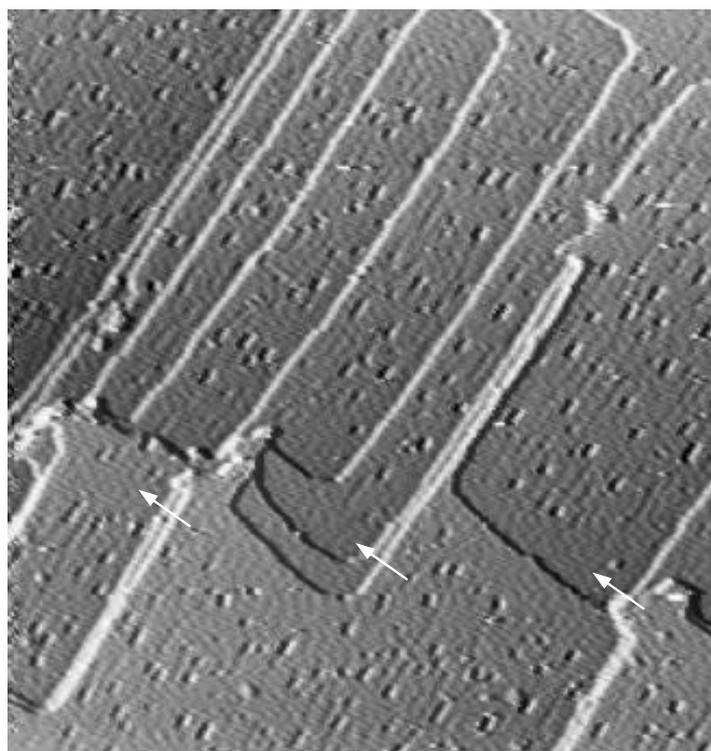


Figura 3.11: Imagen de STM de gran escala donde observamos la distribución de islas de vacantes. La reconstrucción sigue la dirección de los escalones predominantes. Se observa que en la misma dirección de la reconstrucción podemos encontrar islas de vacantes muy cercanas a un escalón. Por el contrario, existen zonas alrededor de los escalones perpendiculares a la reconstrucción (algunas señaladas con flechas) que no tienen islas de vacantes. La existencia de estas zonas desnudas son compatibles con un modelo de difusión anisótropa de vacantes.

de vacantes. Lo primero que llama la atención es su forma alargada (ver por ejemplo la figura 5.1). Existen varias causas que podrían facilitar esta morfología, por ejemplo si la energía de incorporación de una vacante al borde de una isla dependiera de la dirección cristalográfica de dicho borde. En efecto, en la dirección de la reconstrucción el borde de la isla sigue una dirección cristalográfica compacta, mientras que el borde perpendicular tiene *kinks*. Esto facilitaría la incorporación de vacantes a este último borde frente al primero, lo que le haría crecer más rápido y la forma de la isla sería alargada. Argumentos similares podrían esgrimirse en caso de que la energía de difusión de una vacante a lo largo del borde de la isla también dependiera de la orientación de éste. Pero principalmente queremos recalcar que esta morfología es perfectamente compatible con la difusión anisótropa de las vacantes, y probablemente es ésta la que ofrece la explicación más sencilla.

Otra observación interesante es el hecho de que la distancia media de una isla de vacantes a un escalón es mayor en la dirección paralela a la reconstrucción que en la perpendicular (ver figura 3.11). En efecto, se observan zonas desnudas, sin islas de vacantes, en la dirección perpendicular a los escalones. También existen varias explicaciones que justifican estas observaciones, una de ellas podría ser la no despreciable energía elástica de

interacción entre escalones paralelos, de manera que de forma efectiva las islas cercanas a los escalones se vieran atraídas por éstos y finalmente aniquiladas. Pero de nuevo, la explicación más sencilla es que éste es el comportamiento esperado en caso de ser la difusión anisótropa, pues las vacantes, que migran preferentemente en una dirección, se incorporan (y aniquilan) al llegar al escalón perpendicular a dicha dirección. De hecho éste aparece rugoso en la imagen debido a la incorporación de las vacantes.

En resumen, observamos experimentalmente una morfología que, si bien puede admitir otras interpretaciones, sugiere fuertemente que la difusión de vacantes en la superficie Au(001) es anisótropa, tal y como muestran las simulaciones de dinámica molecular.

3.6 Simulación de la formación de una depresión

La observación, discutida en apartados anteriores, de que las vacantes superficiales en Au(001) se difunden siguiendo la dirección de la reconstrucción veremos ahora que tiene una importancia primordial a la hora de discutir el origen y naturaleza de las *depresiones*. Las vacantes, tras migrar a la parte más alta de la corrugación de la reconstrucción 5×20 , como ya hemos visto, se difunden a lo largo de la dirección de ésta última. Aunque no hemos realizado simulaciones de dinámica molecular para observar la agregación y formación de tales filas de vacantes por requerir este proceso un tiempo de cálculo fuera de nuestro alcance, es perfectamente razonable deducir que tras la formación de un núcleo estable, la llegada de nuevas vacantes hará formar una fila de éstas.

Las siguientes simulaciones que hemos realizado han partido de la superficie relajada, sobre la que se ha colocado una fila de vacantes en la parte más alta de la reconstrucción, lugar de mínima energía. La simulación de dinámica molecular ofrece entonces un resultado inmediato. La fila de vacantes, que resulta ser muy inestable, colapsa. El esquema 3.12 muestra además el detalle fundamental del proceso: la formación de dos dislocaciones en los extremos de lo que fue inicialmente la fila de vacantes. Mediante la construcción del correspondiente circuito de Burgers se obtiene que sus vectores son opuestos, por lo que se trata más concretamente de un dipolo de dislocaciones. Existe una clara analogía (como discutiremos en el próximo capítulo) entre este proceso y el colapso de un disco de vacantes. Este fenómeno, bien conocido, tiene lugar en el interior de un cristal, y da lugar a un lazo de vacantes. Una imagen simulada de una *depresión* (fig. 3.13) muestra la gran similitud entre ésta y las imágenes experimentales (fig. 3.4), más aún cuando la profundidad del defecto simulado coincide con la de 0.6 \AA de las anteriores. Proponemos, por lo tanto, que las *depresiones* son dipolos de dislocación bidimensionales, resultado de la agregación de vacantes en forma de filas colapsadas.

3.6.1 Carácter bidimensional de las dislocaciones en las depresiones

Queremos resaltar la diferencia existente entre estos defectos bidimensionales y otros tipos de dislocaciones, como las llamadas de *desajuste* (o *misfit dislocations*). Entendemos que estas últimas, a pesar de encontrarse en la superficie (a veces tras crecer una única monocapa de material), no son bidimensionales. Así, tanto en sistemas heteroepitaxiales (como el anteriormente mencionado Cu/Ru(0001)) como homoepitaxiales (Au(111)), las dislocaciones de desajuste aparecen como resultado de la diferencia entre los parámetros

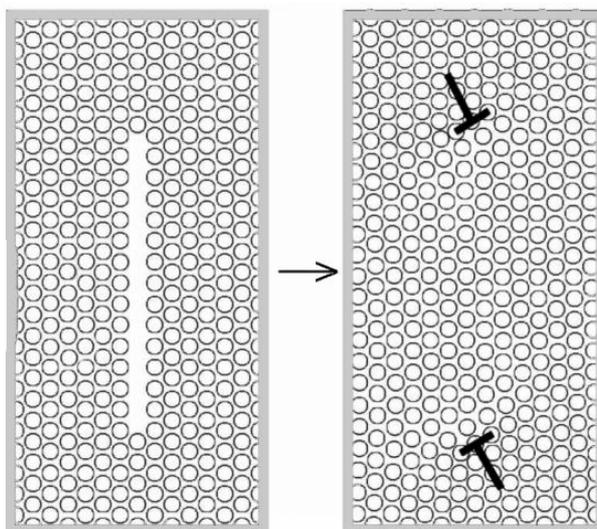


Figura 3.12: Estructura de una *depresión*. Las vacantes, al difundirse anisótricamente a lo largo de la parte más alta de la reconstrucción, forman filas (izquierda). Pero éstas, gracias al desacople estructural entre la capa hexagonal y la capa cuadrada, son inestables. Por ello se encuentran colapsadas lateralmente, dando lugar a una dislocación en cada uno de sus extremos: nos encontramos con un **dipolo de dislocaciones** (derecha). El carácter bidimensional de estas dislocaciones viene por encontrarse éstas únicamente en la capa hexagonal, sin penetrar en el sustrato.

de red de los átomos de la última capa y del sustrato. La tensión elástica se libera, por lo general, con la creación de dominios superficiales fcc y hcp, separados por líneas de dislocación parciales de Shockley, que corren paralelas a la superficie, y cuyo núcleo se haya situado entre las dos últimas capas [36]. Al poseer estas dos capas atómicas la misma simetría (hexagonal), ambas participan en la existencia de la dislocación. Dicho de otro modo, cuando se habla de la existencia de una dislocación de desajuste en una monocapa externa, es en relación a la segunda capa, y con referencia a la estructura de ésta y a la capa inmediatamente inferior, discernimos si los átomos se encuentran en posición fcc o hcp, y por lo tanto podemos conocer la posición y dirección de las dislocaciones parciales.

En nuestro caso, por el contrario, las dos últimas capas tienen distinta simetría: una cuadrada y la otra hexagonal. La intercara entre ambas puede considerarse como una frontera entre dos granos con distintas orientaciones, y es por cierto el lugar donde puede terminar una línea de dislocación. Así, en el caso de las dislocaciones que vemos en los extremos de una *depresión*, podemos afirmar que sólo *están* en la última capa hexagonal, que no penetran en el sustrato ni éste es necesario para justificar su existencia. Otra diferencia de carácter fundamental es que no poseen línea, pues su dimensión es cero. Es decir, si una dislocación en el volumen es un defecto lineal (justamente el borde del semiplano atómico extra), en nuestro caso las dislocaciones son defectos puntuales. Una dislocación bidimensional es el *punto* donde acaba la línea atómica extra.

El hecho de que estas dislocaciones sean bidimensionales tiene gran importancia en sí, pues, por lo que sabemos, es ésta la primera evidencia directa de la existencia a nivel atómico de tales tipos de defectos. Si bien se han obtenido pruebas experimentales indirectas del papel de estas dislocaciones en transiciones de fase de gases nobles fisisorbidos sobre grafito [37], no conocemos observaciones directas de las mismas. Como se indicó en el capítulo introductorio, este tipo de dislocaciones han recibido mucha atención por ser consideradas las promotoras de las transiciones de fase sólido/líquido en sistemas bidimensionales, gracias a que son excitaciones de baja energía (como las vacantes en el volumen y bien al contrario que las dislocaciones tridimensionales). Pensando en la aplicabilidad de estas teorías a nuestro caso, es importante señalar que, aunque sí podemos afirmar que las dislocaciones son bidimensionales, no podemos decir lo mismo del sistema en el que se encuentran. Evidentemente, el plano atómico hexagonal no es puramente 2D, pues no podemos ignorar el papel que juega el sustrato cuadrado (a pesar de encontrarse estructuralmente algo desacoplado de él). Pese a esta objeción, creemos que la superficie Au(001) reconstruída puede ser un sistema ideal para probar las teorías de fusión en dos dimensiones, o cualquier otra relativa a las dislocaciones 2D, o para al menos averiguar cuánto se asemeja su comportamiento al esperado en sistemas puramente bidimensionales. Las dislocaciones bidimensionales, tal y como veremos en el siguiente capítulo, son defectos intrínsecos a la superficie Au(001) reconstruída, independientemente de su forma de generación. Existe además una ventaja adicional, que es la relativa facilidad con la que se prepara este sistema.

3.7 Mecanismos de difusión de vacantes

Hasta ahora no nos hemos detenido a estudiar cuáles son los mecanismos de difusión de vacantes en la superficie Au(001). Hemos obtenido como resultado que éstas siempre se

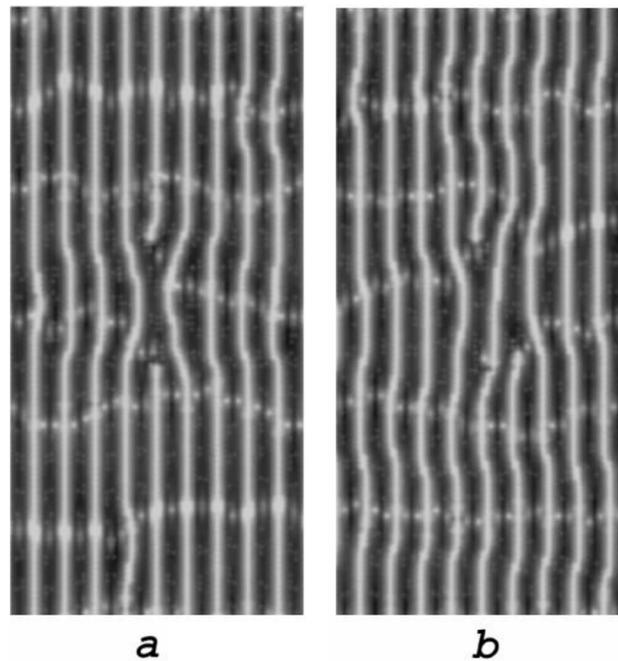


Figura 3.13: **a:** Imagen simulada de una *depresión*, obtenida mediante dinámica molecular y fruto del colapso de una fila de vacantes colocada inicialmente en la superficie. **b:** Simulación de dos dislocaciones bidimensionales, también mediante dinámica molecular. Resulta de la disociación de una depresión por el deslizamiento de una de las dos dislocaciones (la inferior en el caso de esta figura) hacia la fila de la reconstrucción adyacente. Este defecto corresponde a un defecto tipo **B** de la figura 3.4.

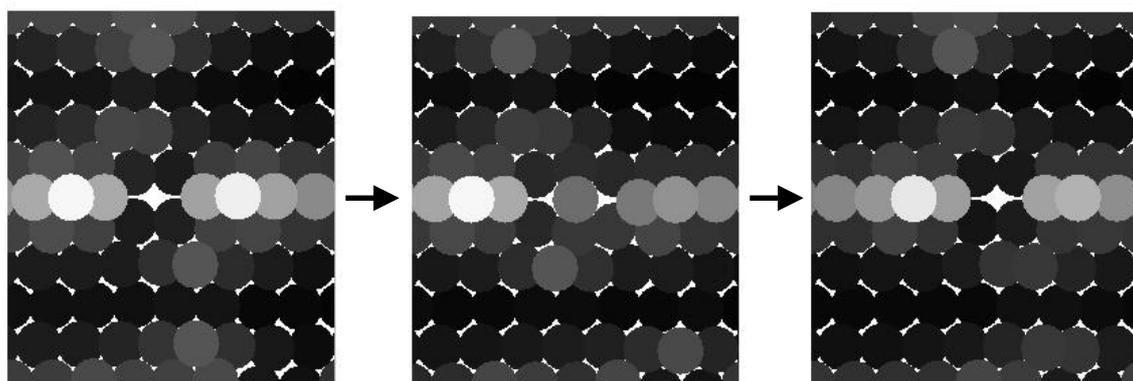


Figura 3.14: Observación de un proceso de difusión de una vacante en la superficie Au(001) captado durante una simulación de dinámica molecular. En las imágenes se muestran los estados inicial, intermedio y final. Se trata de un proceso de salto simple (*hopping*), consistente en la migración de un adátomo hacia una posición vacante adyacente. Así, ésta salta una posición interatómica en dirección contraria. Tal y como se discute en el texto, se trata de un proceso de difusión sencillo, con una trayectoria bien definida, y sin involucrar mucho desorden en las posiciones atómicas adyacentes.

desplazan anisótricamente en la dirección paralela a la de la reconstrucción, sin importarnos cómo lo hacen. Pero ya discutimos en un apartado anterior que un análisis detallado de los mecanismos de difusión ofrece un mejor control de los procesos físicos que involucran el movimiento de distintas especies.

Veremos enseguida que nuestros resultados muestran unos interesantes fenómenos de difusión en la superficie Au(001) reconstruida. Uno de ellos, como ya hemos visto, es la migración de los adátomos, que se hunden en el sustrato y se mueven en forma de *crowdiones* a lo largo de las filas compactas $\langle 110 \rangle$ paralelas a la reconstrucción. De esta manera la difusión es a largo alcance. Otro resultado ya discutido es la anisotropía que muestran en su difusión tanto los adátomos como las vacantes, también a lo largo de dichas direcciones. A continuación mostraremos que las vacantes también exhiben una cierta complejidad durante su desplazamiento por la superficie. Por procesos complejos entenderemos:

- Procesos en los que están involucrados varios átomos.
- Procesos en los que existe una cierta cantidad de desorden.
- Procesos con caminos de difusión no muy bien definidos.

Podemos clasificar los principales mecanismos de difusión de vacantes en la superficie Au(001) como se muestra a continuación:

- **Salto simple** (figura 3.14): Este es un mecanismo de difusión sencillo, mediante el cual la vacante migra cuando es ocupada por un átomo de una posición contigua.

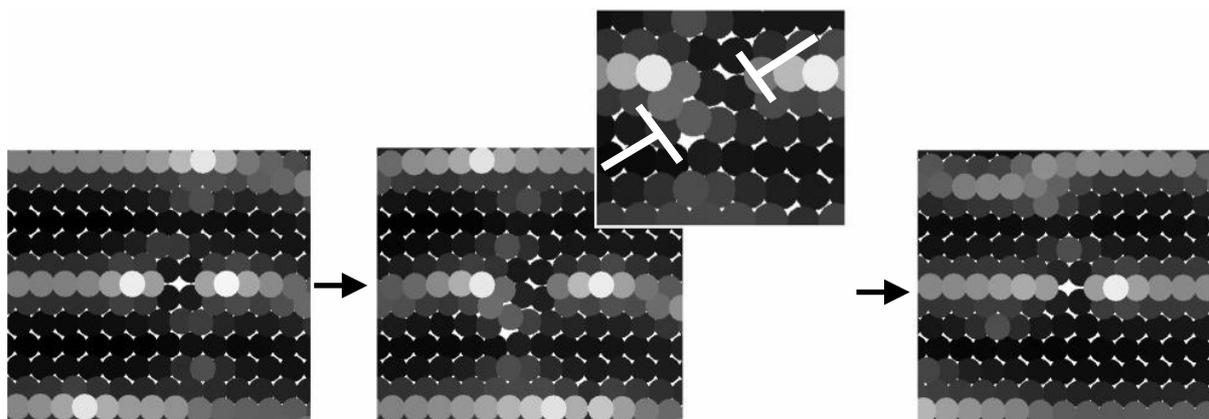


Figura 3.15: Proceso de difusión cuyo estado intermedio es un dipolo de dislocación, tal y como se muestra en la imagen aumentada de la figura central. Este paso intermedio involucra más desorden en el entorno de la vacante que el proceso de salto simple de la figura 3.14. Tras la formación y destrucción del dipolo, la vacante acaba migrando una posición hacia la izquierda.

Tal y como se observa durante la simulación, tiene una trayectoria bien definida y no genera mucho desorden en su entorno.

- **Dipolo de dislocación intermedio** (figuras 3.15 y 3.16): Las vacantes toman regularmente la forma de pequeños dipolos de dislocación bidimensionales. Esta especie de excitaciones pueden en algún caso dar lugar a un proceso de difusión, como se muestra en la figura 3.15. Se puede decir que el dipolo es el estado intermedio del proceso de difusión. Se muestra un esquema del dipolo intermedio en la figura. Otro fenómeno relacionado aparece en la figura, donde dos monovacantes migran y forman una divacante, habiéndose formado un dipolo en la fase intermedia.
- **Deslocalización de la vacante** (figura 3.17): A veces una vacante desciende de su posición en la parte superior de la reconstrucción hasta el fondo de ésta, donde se *deslocaliza*. Esto significa que su posición no está bien definida, que se encuentra extendida, y su volumen es compartido por varios átomos de la superficie, de forma análoga a lo que ocurre con los intersticiales que adquieren la configuración de *crowdiones* discutida en un apartado anterior. De hecho, la relajación de la tensión producida por la vacante tiene lugar a lo largo de la misma dirección cristalográfica compacta. Observamos en las simulaciones que la vacante, mientras se encuentra en la parte baja de la reconstrucción, puede cambiar su estado entre el deslocalizado y el localizado, a la vez que se difunde rápidamente a lo largo de la dirección de la reconstrucción hasta que finalmente vuelve a subir a lo alto de la reconstrucción. Mediante este proceso una vacante puede, en un único proceso de difusión, migrar varias distancias atómicas, una vez más de forma similar a los intersticiales.

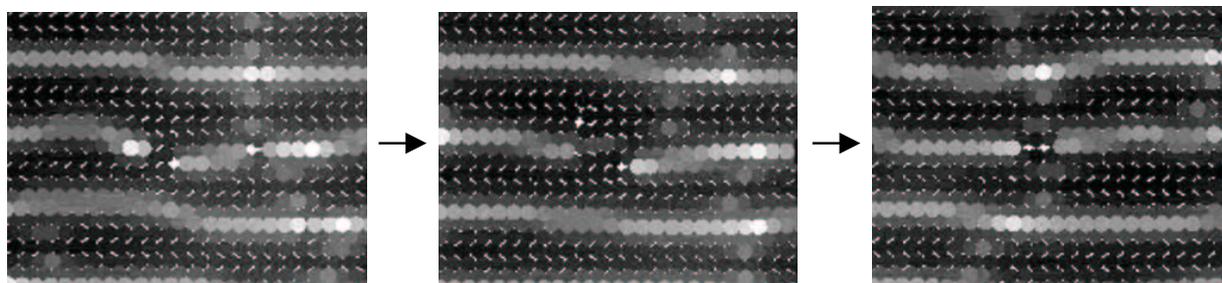


Figura 3.16: Otro ejemplo de un proceso de difusión cuyo estado intermedio es un dipolo de dislocación bidimensional. En este caso partimos de dos monovacantes (figura izquierda), una de las cuales (la de la izquierda) ya se encuentra inicialmente disociada en forma de dipolo. El estado intermedio (figura central) es otro dipolo de dislocación, y finalmente (figura derecha), se acaba formando una divacante.

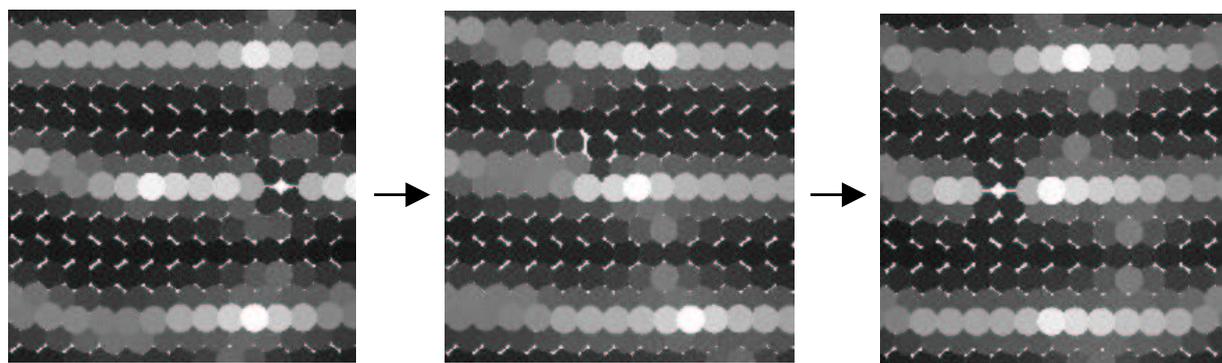


Figura 3.17: Ejemplo de un proceso de difusión en el que la vacante se encuentra extendida, deslocalizada. En este proceso la vacante desciende a la segunda fila (contando desde la fila compacta más elevada de la reconstrucción) y ahí se extiende a lo largo de dicha fila. Finalmente reaparece localizada en lo alto de la reconstrucción.

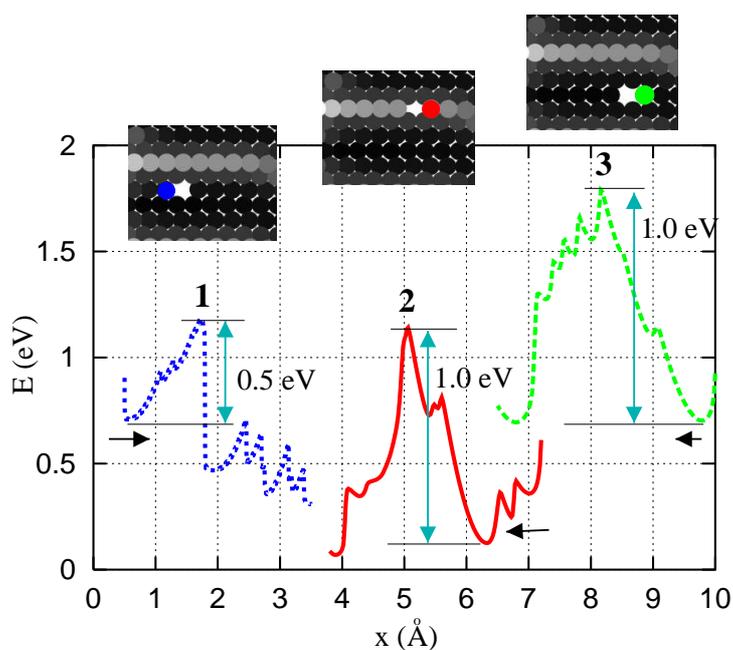


Figura 3.18: Curvas de energía potencial para la difusión de vacantes en tres diferentes puntos de la superficie, tal y como se muestra en las figuras. Las curvas se obtienen moviendo un átomo adyacente a la vacante en la dirección x , computando la energía potencial mínima del sistema en cada posición. El átomo desplazado aparece coloreado en las imágenes de la simulación, y se mueve en la dirección marcada por las flechas debajo de cada curva. Aunque en todos los casos el mecanismo de difusión cuya curva de activación se intenta calcular es el de salto simple (*hopping*), se observa que en el proceso número 1 (curva azul) la energía de activación se ve muy reducida respecto a las otras dos vacantes. Esta posición de la vacante en la reconstrucción corresponde precisamente a la fila atómica donde la vacante se deslocaliza. El salto brusco corresponde a una relajación parcial en las posiciones de los átomos a lo largo de la fila compacta.

3.7.1 Estimación de las energías de activación

También hemos realizado cálculos *cuasiestáticos* para estimar la energía de activación del proceso de difusión más simple que encontramos, en función de la posición concreta de la vacante sobre la superficie. El método consiste en crear una vacante en la superficie (retirando un átomo de la misma) e ir moviendo el átomo adyacente en pequeños pasos en la dirección de la vacante, hasta ocupar el puesto de ésta (ver Fig. 3.14). Todo el cálculo se hace a 0 K. En cada paso se relajan las posiciones atómicas de todos los átomos del sistema excepto la coordenada x del átomo que desplazamos (que mantenemos fija), y evaluamos la energía potencial. La curva obtenida entre el inicio y el final de la trayectoria nos ofrece una estimación de la barrera de difusión, aunque esperamos que, al igual que para las energías de las vacantes evaluadas en el apartado anterior, existan diferencias entre los diferentes puntos de la superficie.

Una problema para la evaluación de la energía potencial en la superficie reconstruida Au(001) es la existencia de multitud de mínimos metaestables, debido al tantas veces citado desacoplo estructural entre la capa hexagonal y el substrato. Las variables de las que depende la hipersuperficie de energía potencial de un sistema son las $3N$ coordenadas atómicas de las N partículas que lo componen. Esta hipersuperficie define la energía potencial del sistema para cada configuración estructural, y tiene mínimos globales (estables) y locales (metaestables). En un cristal perfecto, pequeñas diferencias estructurales, ligeras modificaciones en las posiciones atómicas, desplazan al sistema de su mínimo global, pero no le sacan del área de atracción de éste. Por ello, un algoritmo de minimización de la energía, con las posiciones como variables libres, devuelve al sistema al mínimo global. En cambio, en una superficie estructuralmente *compleja* como la que tratamos, existen muchos mínimos metaestables cercanos entre sí. Ello provoca que pequeños desplazamientos estructurales trasladen al sistema de un mínimo local a otro y se generen serias dificultades a la hora de localizar el mínimo global de energía. El sistema puede, durante el algoritmo de minimización, quedarse atrapado en un mínimo local, y por ello no tenemos en todo momento la garantía de haber encontrado el mínimo global, la estructura estable².

Esta característica de la superficie que tratamos dificulta la identificación del camino de difusión de la vacante, y más concretamente de su energía de activación. Tras la finalización del algoritmo de minimización en cada posición del átomo difundiendo, sólo podemos ofrecer una cota superior de la energía potencial del sistema en dicho punto, al no tener la seguridad de encontrarnos en el mínimo global. En la figura 3.18 se muestran las energías evaluadas para la difusión de una vacante por salto simple en función de su posición sobre la superficie. Todas las vacantes han sido desplazadas en direcciones paralelas a la reconstrucción, pero a lo largo de distintas filas compactas. Concretamente, se han realizado los desplazamientos a lo largo de la fila atómica más elevada (proceso 2), a lo largo de la fila más baja (proceso 3), y a lo largo de la fila adyacente a ésta última (proceso 1). Se observa que tanto para el proceso 3 como para el 2, la energía estimada es de $E_A \approx 1.0$ eV (aunque más bien, por lo discutido anteriormente, deberíamos hablar de cota máxima). En cambio, la barrera estimada en el proceso 1 se ve notablemente

²El problema de la localización de la estructura *óptima* en sistemas complicados con una alta densidad de estados metaestables puede ser una tarea sumamente difícil. Ello lo demuestra la existencia de líneas de investigación dedicadas exclusivamente al desarrollo de algoritmos de optimización para aplicar en multitud de problemas en distintas disciplinas científicas.

reducida a $E_A \approx 0.5$ eV. El especial interés del estudio de la difusión a lo largo de esta fila reside en que es en ella donde se observa siempre el proceso de deslocalización de la vacante, durante el cual ésta se difunde a gran velocidad. Siguiendo todas las posiciones atómicas durante este último proceso de difusión, detectamos que el salto brusco que tiene lugar en la curva coincide con una relajación de las posiciones atómicas a lo largo de la fila compacta, de manera similar a como ocurre cuando la vacante se deslocaliza (figura 3.17), aunque sin llegar la relajación a ser tan notable. En todo caso, la temperatura finita a la que transcurre la simulación facilita que las pequeñas barreras que en principio impiden una mayor relajación de la fila de átomos sean sobrepasadas fácilmente, y de forma efectiva se reduzca la energía de difusión respecto a la que nosotros evaluamos aquí de forma estática.

Concluyendo esta sección, podemos afirmar que la energía de difusión de una vacante en la superficie bajo estudio depende fuertemente de su posición exacta sobre la misma, aún para mecanismos en principio tan sencillos como el de salto simple. En concreto, hemos simulado este mismo mecanismo en diferentes filas compactas de la reconstrucción, detectando una notable reducción de la barrera de difusión a lo largo de la fila donde observamos el proceso de deslocalización en las simulaciones de dinámica molecular. Podemos atribuir esta reducción de la energía de activación respecto a otros puntos de la superficie a una fuerte relajación de los átomos a lo largo de la fila, que en último término (relajación completa) da lugar a la deslocalización de la vacante. La baja energía de activación detectada explica la rápida difusión de la vacante cuando se deslocaliza a temperatura finita. Las diferencias observadas en el comportamiento frente a la difusión entre las distintas filas proviene de un exceso de tensión en la fila en la que tiene lugar la relajación estructural.

3.8 Conclusiones

En este capítulo hemos expuesto los resultados relativos a los primeros defectos producidos mediante bombardeo iónico de la superficie reconstruida Au(001). Hemos llegado a la conclusión, aplicando la teoría existente al respecto y haciendo uso tanto de observaciones experimentales como de simulaciones, de que tras cada uno de los impactos iónicos se forman exclusivamente en la superficie unas pocas vacantes (2 en promedio). La producción inicial de defectos puede ser mayor y más variada, pero tanto los experimentos como las simulaciones de dinámica molecular que hemos realizado sugieren que la recombinación es importante. Por ejemplo, los adátomos generados se incorporan rápidamente al sustrato, existiendo indicios de que pueden hacerlo sin necesidad de recombinarse directamente con una vacante.

Las vacantes que quedan en superficie (y que no pueden recombinarse, pues el átomo correspondiente ha sido expulsado del sólido) migran anisótricamente a lo largo de la dirección de la reconstrucción. La razón de ello es que tienen menor energía en la parte más alta de la reconstrucción, y por ello siguen la dirección de ésta, tal y como evidenciamos con cálculos atomísticos fuertemente apoyados por observaciones experimentales. Este modo de difusión las aglomera en filas. Pero, debido al desacoplo estructural existente en cierto grado entre las capas hexagonal y cuadrada, una fila de vacantes superficial es inestable, cerrándose sobre sí misma y dando lugar a dos dislocaciones en sus extremos, con vectores de Burgers opuestos (un dipolo de dislocaciones). Estas dislocaciones son, por la distinta

simetría de las dos últimas capas atómicas, bidimensionales, y son por lo tanto defectos de tipo puntual. Por lo que sabemos, las que aquí presentamos son las primeras observaciones directas de dislocaciones bidimensionales. Se convierte de este modo la superficie Au(001) reconstruída en un sencillo banco de pruebas para comprobar teorías de fusión en 2D, así como otras relacionadas con los defectos discutidos.

Respecto a la difusión de las vacantes, podemos decir que ésta exhibe varias características interesantes. Ya hemos mencionado que las simulaciones muestran que es anisótropa, algo que también sugieren fuertemente tres observaciones experimentales: la generación y forma de los dipolos de dislocación bidimensionales, la geometría de las islas de vacantes y su diferente distribución respecto de los escalones perpendiculares y paralelos a la reconstrucción. La explicación más sencilla para estas tres observaciones es la de la difusión anisótropa. Pero no es ésta la única característica interesante en la migración de vacantes, que, por cierto, comparten con los adátomos. Con simulaciones de dinámica molecular hemos identificado distintos procesos complejos, que involucran a varios átomos, por el que las vacantes se difunden a lo largo de la superficie. Mediante mecanismos cooperativos y que involucran cierto desorden superficial, la vacante puede deslocalizarse, extenderse (en el equivalente a un *crowdion*) o adquirir la forma de un pequeño dipolo de dislocación. La difusión se ve en alguno de estos casos acelerada, por la reducción en la barrera de activación que ofrecen respecto a otros mecanismos simples de migración, como el salto simple o *hopping*.

Bibliografía

- [1] M. Nastasi, J.W. Mayer and J.K. Hirvonen, *Ion-solid interactions: fundamentals and applications* (Cambridge University Press, 1996).
- [2] Mai Ghaly and R.S. Averback, Phys. Rev. Lett. **72**, 364 (1994).
- [3] Carsten Busse, Henri Hansen, Udo Linke and Thomas Michely, Phys. Rev. Lett. **85**, 326 (2000).
- [4] Markus Morgenstern, Thomas Michely and George Comsa, Phyl. Mag. A **79**, 775 (1999).
- [5] E.M. Bringa, K. Nordlund and J. Keinonen, Phys. Rev. B **64**, 235426 (2001).
- [6] J.E. Black and Zeng-Ju Tian, Phys. Rev. Lett. **71**, 2445 (1993).
- [7] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara, Atomic Data and Nuclear Data Tables **31**, 1 (1984); Y. Yamamura and N. Itoh, *Ion Beam Assited Film Growth* (Elsevier, Amsterdam), cap. 4 (1989).
- [8] H.E. Roosendaal, *Sputtering by Particle Bombardment I* (Springer-Verlag, Berlin), cap 5 (1981).
- [9] D.G. Papageorgiou, G.A. Evangelakis, Surf. Sci. Lett. **461**, 543 (2000).
- [10] A.G. Mikhin, N. de Diego, Surf. Sci. **418**, 166 (1998).
- [11] Ulrike Kürpick, Alexander Kara and Talat S. Rahman, Phys. Rev. Lett. **78**, 1086 (1997).
- [12] Ghyslain Boisvert and Laurent J. Lewis, Phys. Rev. B **54**, 2880 (1996).
- [13] J.V. Barth, H. Brune, B. Fischer, J. Weckesser and K. Kern, Phys. Rev. Lett. **84**, 1732 (2000).
- [14] H.J.W. Zandvliet, T.M. Galea, E. Zoethout and Bene Poelsema, Phys. Rev. Lett. **84**, 1523 (2000).
- [15] G.L. Kellogg and Peter Feibelman, Phys. Rev. Lett. **64**, 3143 (1990).
- [16] T.R. Linderoth, S. Horch, L. Petersen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **82**, 1494 (1999).

-
- [17] F. Montalenti and R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1498 (1999).
- [18] G. Boisvert and L.J. Lewis, en *Physics Computing 94*, editado por R. Gruber y M. Tomassini (European Physical Society, Génova, 1994), pág. 29.
- [19] Miki Nomura and Xiao-Qian Wang, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2739 (1998).
- [20] Ver, por ejemplo: Pablo Jensen, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1695 (1999).
- [21] J.B. Hannon, C. Klünker, M. Giesen, H. Ibach, N.C. Bartelt and J.C. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2506 (1997).
- [22] G. Boisvert and L.J. Lewis, *Phys. Rev. B* **56**, 7643 (1997).
- [23] M. Karimi, T. Tomkovski, G. Vidali and O. Biham, *Phys. Rev. B* **52**, 5364 (1995).
- [24] R. van Gastel, E. Somfai, S.B. van Albada, W. van Saarloos and J.W.M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1562 (2001).
- [25] S. Hagstrom, H.B. Lyon and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 491 (1965).
- [26] D.G. Fedak and N.A. Gjostein, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 171 (1966).
- [27] D.G. Fedak and N.A. Gjostein, *Surf. Sci.* **8**, 77 (1967).
- [28] M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartoš and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **103**, 189 y 218 (1981).
- [29] Vincenzo Fiorentini, Michael Methfessel and Matthias Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1051 (1993).
- [30] J.C. Girard, Y. Samson, S. Gauthier, S. Rousset, J. Klein, *Surf. Sci.* **302**, 73 (1994).
- [31] Thomas Michely and George Comsa, *Phys. Rev. B* **44**, 8411 (1991).
- [32] Miguel Ángel González Barrio, comunicación personal. Experimentos realizados en un STM de temperatura variable en Sandia National Laboratories, Livermore, EE.UU.
- [33] G.O. Pötschke and R.J. Behm, *Phys. Rev. B* **44**, 1442 (1991).
- [34] S. Günther, E. Kopatzki, M.C. Bartelt, J.W. Evans, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 553 (1994).
- [35] Nika Spiridis, Józef Korecki, *Appl. Surf. Sci.* **141**, 313 (1999).
- [36] C.B. Carter and R.Q. Hwang, *Phys. Rev. B* **51**, 4730 (1995).
- [37] Ver por ejemplo Katherine J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161 (1988).

Capítulo 4

Comportamiento de las dislocaciones bidimensionales

Hasta ahora hemos descrito la formación y estructura de los primeros defectos aparecidos en la superficie Au(001) tras bombardearla con iones de baja energía. Hemos propuesto que se tratan de dipolos de dislocación bidimensionales, y en este capítulo ofrecemos más evidencias de que efectivamente constituyen este tipo de defecto. En primer lugar, existe una clara analogía entre las depresiones observadas por nosotros y los bien conocidos lazos de vacantes formados en el interior de un cristal. También observamos reacciones y movimientos de los defectos que dejan pocas dudas de que las depresiones tienen carácter de dislocaciones bidimensionales, y como tales las describimos y estudiamos. Por otro lado, hemos comprobado que también aparecen en la superficie Pt(001) bajo condiciones similares. Ofrecen además dos propiedades interesantes: sobre ellas crecen las islas de vacantes cuando se aumenta ligeramente la dosis de bombardeo y son un lugar de adsorción preferente. Esta cualidad la explicamos usando teoría estándar de dislocaciones, mediante el campo de tensiones generado por éstas.

4.1 Formación de una depresión: descripción en términos de dislocaciones

En el capítulo anterior hemos analizado la estructura y los mecanismos de generación de las *depresiones*, proponiendo que se tratan de dipolos de dislocación bidimensionales formados por pares de dislocaciones perfectas. Ello nos permite ahora efectuar una interpretación de las *depresiones* basada en la teoría de dislocaciones. En la figura aparece ilustrado su proceso de formación, donde representamos la capa hexagonal de la superficie reconstruída, que es de hecho el único plano donde existen las dislocaciones (por ello son bidimensionales). Las direcciones en la red están expresadas en función de los dos vectores representados en la figura. Hemos querido ilustrar el proceso de formación de una *depresión* en tres pasos, para establecer claramente una analogía con un proceso equivalente que tiene lugar en el interior de algunos sólidos y que también ha sido comúnmente descrito en tres fases, como es la formación de un lazo perfecto de dislocación en el volumen . La agregación de vacantes en el volumen (creadas por irradiación con partículas energéticas, por ejemplo), puede tener lugar en discos contenidos en planos $\{111\}$, gracias a la baja energía de estas superficies compactas. El posterior colapso del disco en una dirección $\langle 111 \rangle$ da lugar a un lazo de dislocación con vector de Burgers $(a_o/3)\langle 111 \rangle$ ($\mathbf{A}\alpha$, $\beta\mathbf{B}$, etc... en la notación de Thompson) a lo largo de lo que era el perímetro del disco antes del colapso. Este tipo de dislocaciones parciales (llamadas así por ser el módulo de su vector de Burgers menor que una distancia interatómica) se denominan de Frank. En el interior del lazo, gracias a la dirección en la que ha tenido lugar el colapso, se forma una falta de apilamiento intrínseca. La eliminación de este defecto de empaquetamiento (que inevitablemente lleva asociada una energía por unidad de superficie) puede llevarse a cabo gracias a la nucleación en el lazo de una segunda dislocación parcial, esta vez de tipo Shockley (con vector de Burgers $a_o/6\langle 112 \rangle$ o $\mathbf{A}\delta$, $\gamma\mathbf{B}$, etc..). La secuencia en la formación de ambas dislocaciones se ilustra en un ejemplo en la siguiente reacción expresada en notación de Thompson y vectorial:



$$\frac{a_o}{3} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] + \frac{a_o}{6} [\bar{1}2\bar{1}] \rightarrow \frac{a_o}{2} [\bar{1}0\bar{1}]$$

Vemos que finalmente se forma una dislocación perfecta y la falta de apilamiento queda eliminada.

Para el caso de la formación de una *depresión* nos fijamos en el proceso ilustrado en la figura 4.1. En ella representamos la capa hexagonal con dos vectores a lo largo de dos de sus direcciones compactas. En base a estos vectores describimos las distintas direcciones cristalográficas relevantes. Partimos de una fila de vacantes a lo largo de la dirección $[11]$, resultado de la agregación por difusión anisótropa discutida en el capítulo anterior. Posteriormente esta fila colapsa en la dirección $[\bar{1}\bar{1}]$, formando el equivalente en dos dimensiones de una falta de apilamiento de alta energía. El empaquetamiento de las filas atómicas con dirección $[\bar{1}\bar{1}]$, sigue la secuencia ... $ABABA|ABABA$... a través de la falta de apilamiento (representada por $|$). También se puede advertir que a ambos lados de la falta se han creado dos dislocaciones con vectores de Burgers $(a_o/2)[1\bar{1}]$ y $(a_o/2)[\bar{1}1]$ ¹.

¹Para hallar estos vectores hemos tomado el sentido de giro del circuito de Burgers en el sentido

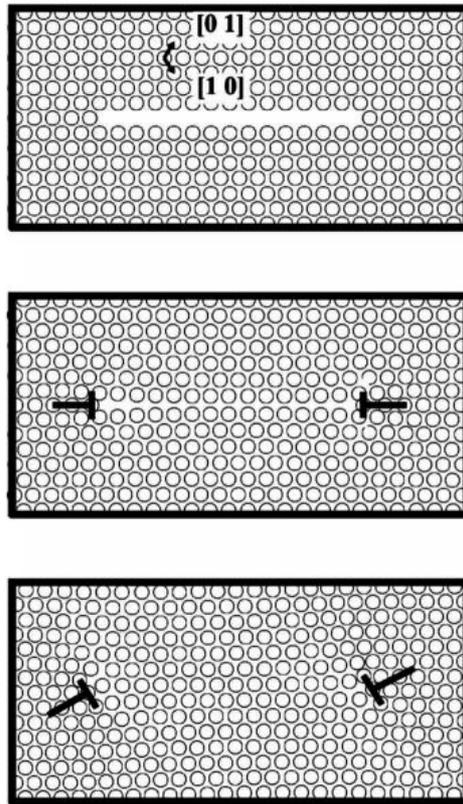
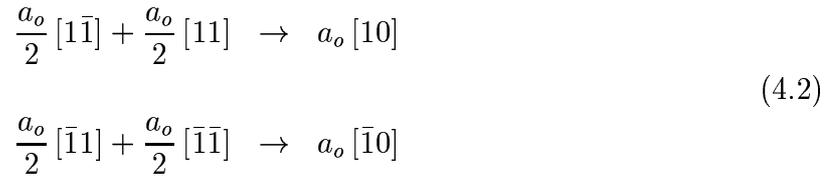


Figura 4.1: Secuencia de la formación de una *depresión*, descrita en términos de dislocaciones. Se representan las posiciones de los átomos, de acuerdo con el desplazamiento calculado mediante teoría estándar de dislocaciones [1]. De arriba a abajo, (a) una fila de vacantes a lo largo de la dirección $[11]$ colapsa (b) para dar lugar a un dipolo de dislocaciones bidimensionales con vectores de Burgers $\pm\mathbf{b} = (a_o/2) [1\bar{1}]$, equivalentes a las dislocaciones parciales de tipo Frank en el volumen. La nucleación adicional de dos dislocaciones equivalentes a las parciales de Shockley en (c) forman finalmente un dipolo de dislocaciones perfectas con vectores de Burgers $\pm\mathbf{b} = a_o [10]$.

Desde el punto de vista de sus geometrías y campos de deformación, estas dislocaciones son las análogas en dos dimensiones a las parciales de Frank antes discutidas. Es importante mencionar (debido a las observaciones experimentales detalladas más adelante) que este tipo de dislocaciones no pueden moverse por deslizamiento pues su vector de Burgers no es paralelo a una dirección compacta (por ello se denominan dislocaciones sésiles).

Para eliminar la falta de apilamiento de alta energía (de igual forma a como ocurre en el volumen) es necesario también aquí nuclear dos nuevas dislocaciones parciales, análogas a las de Shockley en tres dimensiones, con vectores $a_o/2 [11]$ y $a_o/2 [\bar{1}\bar{1}]$. La secuencia de las dislocaciones de tipo Frank y las de tipo Shockley para cada dislocación se expresa mediante las siguientes reacciones:



que da lugar a dos dislocaciones perfectas, con vectores de Burgers opuestos, iguales a una distancia interatómica y que siguen la dirección $[10]$ (obviamente, si se hubieran nucleado las dos parciales de Shockley opuestas, los vectores de Burgers del dipolo serían en ese caso $a_o [0\bar{1}]$ y $a_o [01]$, respectivamente).

Estas dislocaciones perfectas son, precisamente, del tipo de las que se forman en las simulaciones que hemos llevado a cabo cuando hemos querido estudiar la evolución temporal de una fila de vacantes (apartado 3.6). Hemos querido también comprobar la estabilidad de otras configuraciones, como la de una zona sin reconstruir, con simetría cuadrada 1×1 , y con una anchura de un periodo corto de la reconstrucción. Esta geometría debería en principio aportar un contraste similar en las imágenes de STM. Pero resulta ser altamente inestable, evolucionando inmediatamente hacia las dos dislocaciones perfectas. Además, veremos más adelante que ciertas observaciones experimentales sólo se pueden explicar si una *depresión* se describe en términos de un dipolo de dislocaciones perfectas, pues sólo éstas, al contrario que las de Frank, pueden deslizarse.

Hemos comprobado, por lo tanto, que las *depressiones* son los análogos en dos dimensiones a los lazos de dislocación provenientes del colapso de discos de vacantes en el volumen, pudiéndose describir su formación de manera equivalente.

4.2 Reacciones y movimientos

En el capítulo anterior mostramos que los defectos generados en la superficie Au(001) tras pequeñas dosis de bombardeo iónico de baja energía son esencialmente dipolos de dislocación bidimensionales, la mayoría de ellos en forma de *depressiones*. A esta conclusión hemos llegado en base a observaciones experimentales y a simulaciones de dinámica molecular que así lo sugieren. En el presente apartado ofrecemos otras evidencias experimentales de lo

contrario de las agujas del reloj. Como en dos dimensiones no cabe hablar de línea de dislocación, hemos escogido este sentido de giro de forma arbitraria, aunque correspondería (en el caso de una dislocación tridimensional emergente en la superficie) al vector de la línea de la dislocación en la dirección hacia fuera de la superficie.

afirmado anteriormente y demostramos que las *depressiones* se comportan efectivamente como dipolos de dislocación bidimensionales, mostrando movimientos y reacciones similares a los de las dislocaciones en el volumen.

Para estudiar la dinámica de las dislocaciones hemos tomado imágenes consecutivas de la superficie bombardeada en la misma zona durante varias horas a temperatura ambiente. Observando las sucesivas imágenes se detectan los cambios sufridos. A continuación detallamos algunas de las reacciones y movimientos más interesantes, que detectamos tanto en dislocaciones individuales como en *depressiones* (aunque obviamente, el movimiento conjunto de una *depresión* requiere el movimiento individual de cada una de sus dos dislocaciones).

- **Deslizamiento de una dislocación:** en el intervalo entre las dos imágenes de la figura 4.2 se puede observar que una dislocación individual desliza hacia la izquierda un periodo de la reconstrucción.
- **Movimiento de depresiones:** En la imagen 4.3 se observa cómo dos depresiones deslizan hacia la izquierda dos y tres periodos de la reconstrucción, respectivamente. Para ello es necesario que deslicen las dislocaciones individuales de cada una de las *depressiones*.
- **Coalescencia de depresiones:** en la figura 4.4 dos *depressiones* situadas en filas adyacentes de la reconstrucción coalescen para formar finalmente una única *depresión* más larga. Obviamente esto requiere el deslizamiento conjunto de la *depresión* inferior y la aniquilación de dos de las dislocaciones con vectores de Burgers opuestos.
- **Formación de una depresión:** en el proceso **A** de la figura 4.5 se observa la formación de una *depresión* a partir de dos dislocaciones individuales. Una de ellas desliza a la fila de la reconstrucción adyacente, donde se encuentra la otra dislocación con vector de Burgers opuesto, y juntas forman la *depresión*.
- **Desaparición de una depresión:** en la posición **B** de la figura 4.5 se observa cómo desaparece una *depresión*, probablemente gracias a la incorporación de adátomos a los núcleos de sus dos dislocaciones, que por *climbing* van acercándose hasta que el dipolo desaparece. Un proceso similar durante la evaporación de oro sobre la superficie con *depressiones* será descrito más adelante.
- **Aniquilación de dislocaciones:** en la reacción **C** de la figura 4.5 tiene lugar un proceso interesante. Donde inicialmente hay dos *depressiones* quedan finalmente dos dislocaciones individuales. Esto se explica fácilmente entendiendo que si dos dislocaciones con vectores de Burgers opuestos se encuentran, éstas se aniquilan mutuamente. En nuestro caso, de las cuatro dislocaciones que tienen las dos *depressiones*, dos de ellas (con vectores de Burgers opuestos) deslizan a la fila de la reconstrucción adyacente y ahí se aniquilan.

Todos estos procesos ofrecen evidencias claras de que las *depressiones* y las dislocaciones que observamos en las líneas de la reconstrucción (los defectos **A** y **B** marcados en la figura 3.4 del capítulo 3, respectivamente) son realmente dislocaciones bidimensionales.

Es difícil cuantificar la influencia que el campo eléctrico generado por la punta del microscopio puede ejercer sobre la dinámica de las dislocaciones que hemos descrito aquí

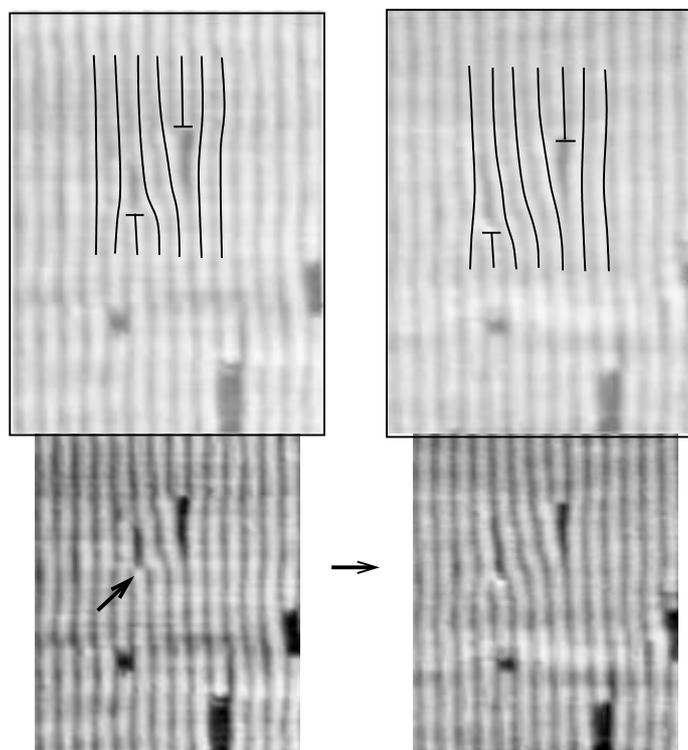


Figura 4.2: En esta sucesión de imágenes observamos el deslizamiento de una dislocación individual (indicada con una flecha) un periodo de la reconstrucción hacia la izquierda. Están tomadas a temperatura ambiente y, tal y como mencionamos en el texto, los cambios en las posiciones de las dislocaciones tienen lugar preferentemente tras aplicar pulsos de potencial con la punta del microscopio. En las figuras inferiores se muestran las imágenes de STM, con un intervalo de tiempo entre ellas del orden de una hora. En las superiores se muestran exactamente las mismas regiones (aunque algo ampliadas) con el dibujo esquemático sobreimpresionado señalando la posición de las dislocaciones. Así se reconocen mejor sus movimientos o reacciones. Hay que tener en cuenta que, por razones de claridad, las líneas que se muestran son las de la reconstrucción, aún cuando sabemos que las dislocaciones se encuentran realmente en las filas atómicas de la capa hexagonal (siendo ampliadas por efecto moiré). Estas aclaraciones también se aplican a las siguientes figuras.

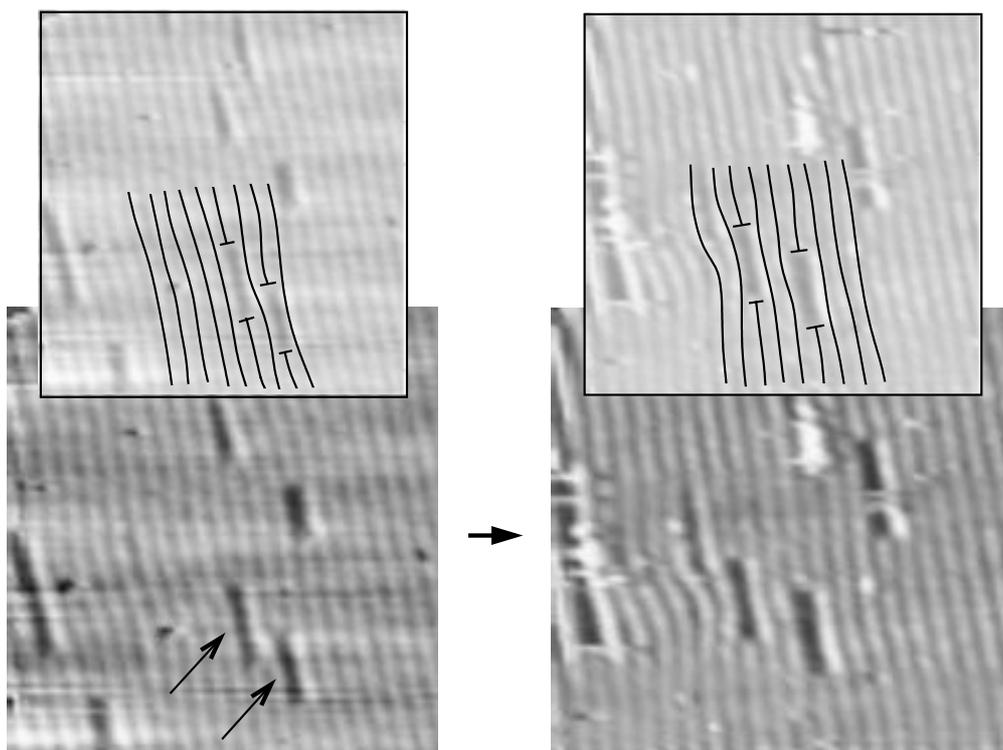


Figura 4.3: En estas imágenes observamos el deslizamiento de dos *depresiones*. Se desplazan dos y tres periodos de la reconstrucción hacia la izquierda, respectivamente. Una *depresión* puede moverse a filas de la reconstrucción adyacentes mediante el deslizamiento simultáneo o consecutivo de las dos dislocaciones que la forman. También puede verse la acumulación de impurezas alrededor de algunas otras *depresiones*, así como la desaparición de una de ellas (abajo a la izquierda).

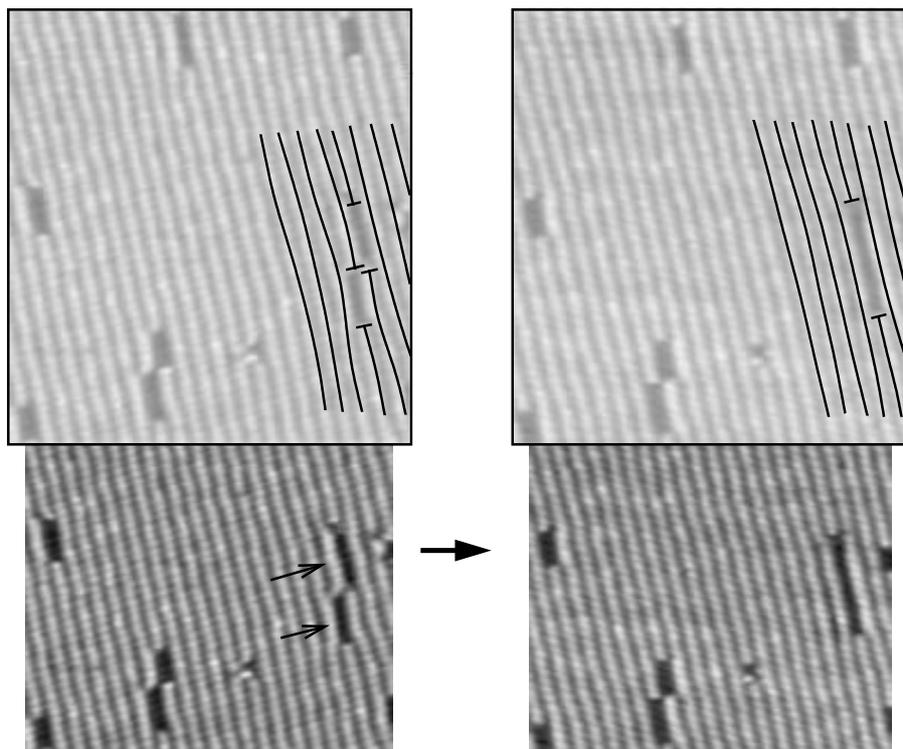


Figura 4.4: Coalescencia de dos *depressiones*, mediante el deslizamiento de una de ellas (la inferior) un periodo de la reconstrucción hacia la derecha. Ello requiere la aniquilación de las dos dislocaciones intermedias, lo que puede tener lugar por poseer éstas vectores de Burgers opuestos.

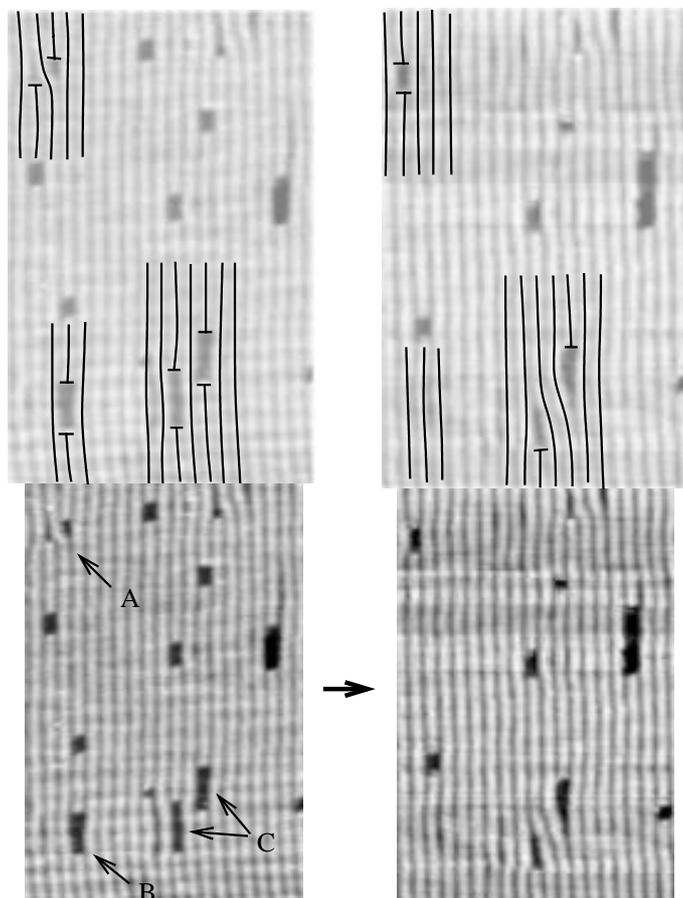


Figura 4.5: En estas imágenes observamos varias reacciones, que enumeramos a continuación. En **A**, dos dislocaciones individuales acaban formando una *depresión*, mediante un deslizamiento de una de ellas de un periodo de la reconstrucción. En **B** observamos la desaparición de una *depresión*, que probablemente ha tenido lugar mediante la incorporación de adátomos al núcleo de las dos dislocaciones que la forman. Esto produce en ellas un movimiento de tipo *climb*, hasta que se encuentran y se aniquilan. Finalmente, en **C**, dos *depresiones* acaban dando lugar a dos dislocaciones, gracias a la aniquilación de las dos dislocaciones intermedias, que se encuentran a una distancia cercana.

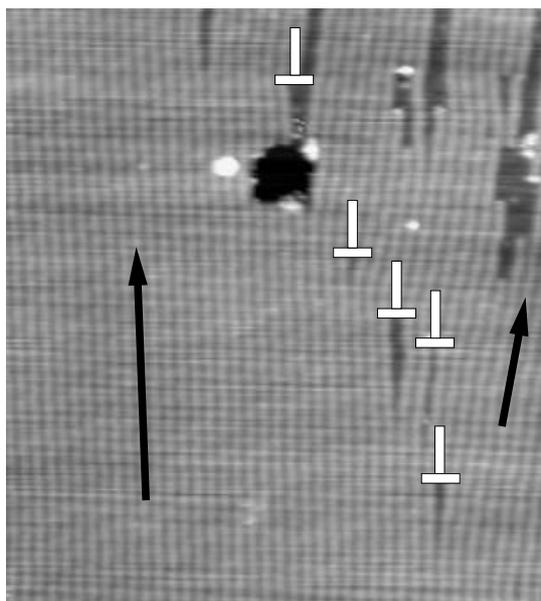


Figura 4.6: Ejemplo de frontera de grano de ángulo pequeño. Una sucesión de dislocaciones bidimensionales con el mismo vector de Burgers separa dos granos, también bidimensionales, con una orientación ligeramente distinta. Las flechas indican la dirección cristalográfica principal de ambos granos.

durante los diferentes experimentos. Por lo general, durante estas pruebas hemos mantenido la diferencia de potencial punta-muestra por debajo de 0.5 voltios. También es cierto, por otro lado, que una diferencia de potencial muy baja puede acercar mucho la punta hacia la superficie y aumentar de ese modo su interacción con la misma. Algo que sí podemos concluir es que tras aplicar potenciales altos (por encima de 1 voltio) se acelera la dinámica de estos procesos. En todo caso, el fin de estas observaciones no es tratar de cuantificar la cinética de las dislocaciones. Independientemente de la influencia que la punta del microscopio haya podido tener sobre las reacciones observadas, con estos experimentos hemos tratado de obtener pruebas definitivas sobre el verdadero carácter de dislocación que tienen las *depressiones*.

4.2.1 Influencia de la temperatura

Cuando bombardeamos la superficie a alta temperatura ($\approx 100^\circ\text{C}$) se revela una mayor proporción de dislocaciones individuales con respecto a las *depressiones* que cuando se bombardea a temperatura ambiente. Algo parecido ocurre cuando se bombardea a temperatura ambiente y luego se calienta ligeramente la muestra. Puede deducirse que las *depressiones* son inestables a alta temperatura, y se disocian moviéndose por la superficie.

En la imagen 4.6 observamos el aspecto de una región de la superficie tras ser ésta bombardeada a temperatura ambiente (con la dosis habitual para obtener *depressiones*), y luego calentada a unos 100°C . La observación se ha realizado de nuevo a temperatura ambiente. En este caso, las dislocaciones, tras disociarse y migrar libremente por la superficie, se encuentran aproximadamente alineadas formando una frontera de grano de

ángulo pequeño. Podemos considerar la capa hexagonal como un cristal bidimensional, y una alineación de dislocaciones con el mismo vector de Burgers separa dos granos con orientaciones muy similares, como se señala en la figura y de igual manera que ocurre en el volumen.

4.3 Dislocaciones bidimensionales: consideraciones teóricas

Las simulaciones de dinámica molecular que hemos llevado a cabo, así como las observaciones experimentales realizadas, dejan pocas dudas de que las *depresiones* son dipolos de dislocación bidimensionales. Las dislocaciones bidimensionales son unos defectos que han recibido una gran atención desde el punto de vista tanto teórico como experimental, por, entre otras razones, ser consideradas los promotores de ciertas transiciones de fase orden-desorden en sistemas bidimensionales [2]. La transición conocida en general como de Kosterlitz-Thoules describe que las vacantes en equilibrio térmico en los cristales bidimensionales se agregan en forma de dipolos de dislocación. Las dislocaciones en estos sistemas, al contrario de lo que ocurre en el volumen, son por lo tanto unos defectos de baja energía, formados en equilibrio térmico. El aumento de su tamaño medio con la temperatura genera en el sistema un apantallamiento tal que a una temperatura crítica supera la energía de interacción atractiva del dipolo. De esta forma éste se disocia y sus dos dislocaciones migran libremente por el cristal. Así se rompe el orden traslacional a largo alcance y el sistema entra en una fase parcialmente desordenada.

Hemos demostrado anteriormente que en la superficie Au(001) reconstruida 5×20 las dislocaciones bidimensionales son unos defectos muy característicos de la misma, que pueden ser generados de diferentes formas. Esta superficie puede ofrecer por lo tanto un escenario muy apropiado para comprobar algunas de las predicciones de las distintas teorías al respecto, o cuando menos para valorar cómo se aproxima su comportamiento al esperado en un sistema bidimensional ideal. Como ejemplo sencillo proponemos a continuación un modelo que describe la estabilidad de una *depresión*.

Consideramos un par de dislocaciones bidimensionales con vectores de Burgers opuestos $\pm \mathbf{b}$, y dejamos deslizar una de ellas a lo largo del eje x . La distancia mínima entre ambas dislocaciones es h , y θ es el ángulo que forman el vector de Burgers de una de ellas con el vector que las une \mathbf{r}_{ij} (ver esquema de la Figura 4.7). Para calcular la energía elástica del dipolo en función de su configuración, partimos del hamiltoniano general de un sistema de \mathcal{N} dislocaciones bidimensionales.

$$H_D = -J_o \sum_{i < j}^{\mathcal{N}} \left[\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j \ln \left(\frac{r_{ij}}{a} \right) - \frac{\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} \mathbf{b}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right] + E_c \sum_i^{\mathcal{N}} \mathbf{b}_i^2 \quad (4.3)$$

con

$$J_o = \frac{\mu(\mu + \lambda)}{2\pi(2\mu + \lambda)}$$

donde μ y λ son las constantes de Lamé. \mathbf{b}_i son los vectores de Burgers de cada una de las dislocaciones y \mathbf{r}_{ij} los vectores que las unen. a es el radio del núcleo de la dislocación

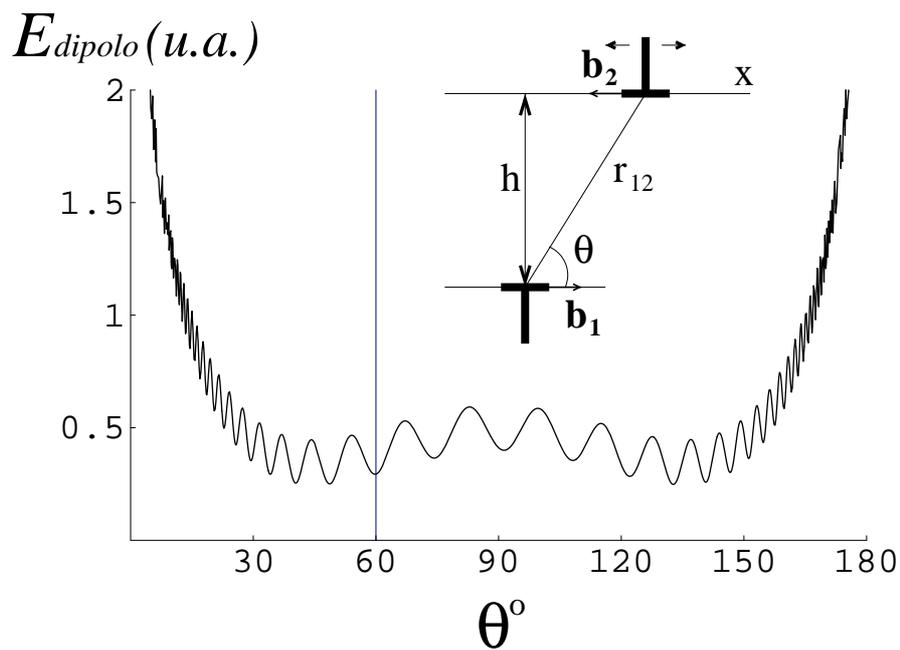


Figura 4.7: Energía de interacción $E_{dipolo}(\theta)$ (ecuación 4.6) entre dos dislocaciones con vectores de Burgers opuestos, en función del ángulo θ entre su vector de Burgers y el vector que las une (ver recuadro). $E_{dipolo}(\theta)$ incluye la interacción con el sustrato, que da lugar a las oscilaciones periódicas. La dislocación superior sólo puede moverse a lo largo de su línea de deslizamiento, marcada por su vector de Burgers. Se observa un mínimo metaestable en $\theta_0 = 60^\circ$, que es la configuración observada para las *depressiones*. La energía está representada en unidades arbitrarias, para los valores $A/J_0 b^2 = 0.1$ y $h = 20 \text{ \AA}$.

y E_c su energía asociada. La energía de un dipolo (con $\mathbf{b}_1 = -\mathbf{b}_2 = \mathbf{b}$) es por lo tanto

$$E_{dipolo} = 2E_c \mathbf{b}^2 + J_o \mathbf{b}^2 \left(\ln \left(\frac{r_{12}}{a} \right) - \cos^2 \theta \right) \quad (4.4)$$

donde θ es el ángulo formado entre \mathbf{b}_1 y r_{12} . Esta expresión posee dos mínimos, uno en $\theta = 45^\circ$ y otro en $\theta = 135^\circ$, que no corresponden a la configuración observada de la *depresión* (donde $\theta = 60^\circ$ o $\theta = 120^\circ$). Esta diferencia se debe a la interacción de la capa hexagonal con el sustrato, que produce una corrugación con la periodicidad 5×20 que ya conocemos. El resultado es que existe una modulación en la energía elástica de la dislocación según descansa en la parte alta o baja de la reconstrucción, y establece una barrera de potencial (o de Peierls) para su deslizamiento desde una fila de la reconstrucción a la adyacente. Podemos modelizar esta interacción periódica con el sustrato con un término adicional de periodo $X = 6$

$$U_{subst} = A \cos \left(\frac{2\pi x}{6} \right) \quad (4.5)$$

dependiente de la posición x de la dislocación a lo largo del eje OX . Reescribiendo estas últimas expresiones para hacerlas dependientes exclusivamente del ángulo θ , e introduciendo una fase δ para tener en cuenta que un mínimo de energía se encuentra en la configuración observada experimentalmente de la *depresión* (con $\theta = 60^\circ$), nos queda

$$E_{dipolo}(\theta) = 2E_c \mathbf{b}^2 + J_o \mathbf{b}^2 \left(\ln \left(\frac{h}{a \sin \theta} \right) - \cos^2 \theta \right) + A \cos \left(\frac{2\pi}{6} \frac{h}{\tan \theta} - \delta \right) \quad (4.6)$$

donde

$$\delta = \frac{\pi h}{3\sqrt{3}} - \pi$$

En la figura 4.7 representamos la ecuación 4.6, concretamente la dependencia de la energía elástica de un dipolo en función del ángulo que forman los vectores de Burgers de las dislocaciones con el vector que las une. Vemos que la inclusión de la interacción de la capa hexagonal con el sustrato otorga estabilidad a las *depressiones* en una configuración ($\theta = 60^\circ$), que en principio no corresponde a la posición estable esperada en un sistema puramente bidimensional.

A pesar de la estabilidad en $\theta = 60^\circ$ que las confiere la interacción con el sustrato, las *depressiones* pueden en algún caso disociarse y sus dos dislocaciones adquirir una geometría distinta. Existen dos motivos por el que las dislocaciones se disocian. Uno de ellos, ya comentado anteriormente, es la temperatura, que por medio de la entropía puede favorecer el estado disociado al reducir ésta la energía libre del sistema. Esto se demuestra en los experimentos que hemos realizado con la muestra a alta temperatura durante el bombardeo iónico o tras el mismo (sección 4.2.1). En ambos casos se observa la presencia de dislocaciones individuales, en mayor número que en forma de *depressiones*.

Un segundo motivo para la disociación de las *depressiones* es la presencia de fuerzas externas elásticas que actúen sobre ella, como las que puede producir la presencia de otra cercana. En el esquema de la figura 4.8 se ilustra la situación más sencilla, con dos dipolos en la configuración de dos *depressiones*. Dos de las dislocaciones comparten su línea de

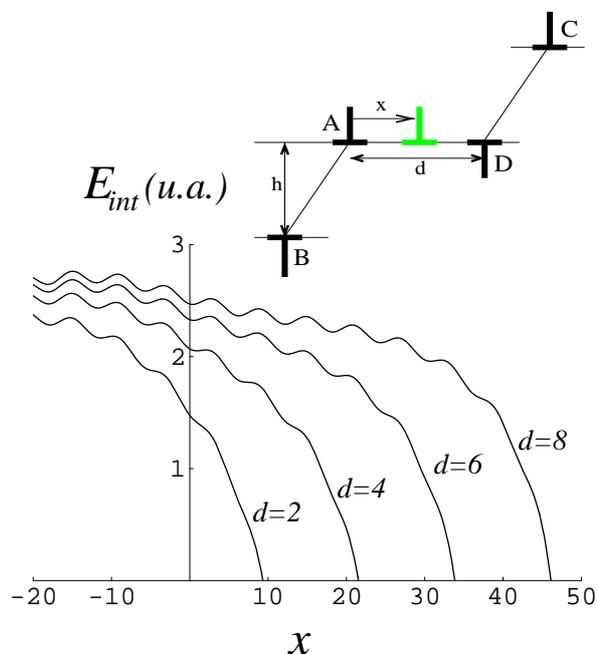


Figura 4.8: Energía de interacción elástica para la configuración mostrada en el esquema: dos *depressiones* (agrupadas en los pares de dislocaciones AB y CD) separadas entre sí por una distancia d , con dos dislocaciones de cada una de ellas (A y D) compartiendo línea de deslizamiento, a lo largo de la cual puede deslizarse una de ellas (A). La longitud de ambas dislocaciones es la misma, siendo $h = 20$, en unidades de la distancia interatómica. En la gráfica se representa la energía de interacción (a la que también hemos añadido la corrugación del sustrato, con $A' = 0.05$) en función de la posición x de la dislocación A, para distintas separaciones d entre las *depressiones* (ver ecuación 4.7). La separación d se encuentra en unidades de la reconstrucción, mientras que la posición x está en unidades del espaciado interatómico. Se observa cómo en todos los casos la energía de la configuración se reduce al aproximar la dislocación A hacia la B, por la tendencia natural de éstas a aniquilarse. Queremos también resaltar el hecho de que al disminuir su separación tiene lugar la reducción efectiva de la barrera de interacción con el sustrato, llegando al caso de que si inicialmente las dos *depressiones* se encuentran muy cercanas ($d = 2$) la eliminación de las dos dislocaciones tiene lugar de forma espontánea, sin necesidad de una energía que active el proceso.

deslizamiento, a lo largo de la cual desplazamos una de ellas (A). El cálculo de la energía elástica se realiza de forma similar a la configuración anterior. Nos interesa calcular simplemente la energía de interacción de la dislocación A con las otras tres dislocaciones, dependiendo de la geometría de la configuración en función de su posición x e incluyendo también la interacción periódica con el sustrato. Los vectores de Burgers de las dislocaciones A y C son iguales, y su energía de interacción es por lo tanto el opuesto del segundo término en la ecuación 4.4. La energía de interacción queda entonces

$$E_{int} \propto \ln \left(\frac{r_{AB} r_{AD}}{r_{AC}} \right) + \cos^2 \theta_{AC} - \cos^2 \theta_{AB} + A' \cos \left(\frac{2\pi}{6} x - \pi \right) \quad (4.7)$$

donde $A' = A/J_o \mathbf{b}^2$. En la figura 4.8 se representa la dependencia de esta energía de interacción elástica en función de la posición de la dislocación A, para diferentes valores de la distancia inicial d entre ambas *depressiones*. Podemos observar cómo la presencia de la depresión de la derecha reduce de forma efectiva la barrera de disociación de la *depression* de la izquierda, hasta tal punto de hacerla desaparecer para separaciones entre ellas suficientemente reducidas. El deslizamiento de la dislocación se precipita hasta llegar a la aniquilación con la otra. Este comportamiento puede explicar la observación experimental de una de las reacciones.

4.4 Crecimiento sobre los dipolos de dislocación

Cuando se mencionó en el primer capítulo la importancia que tienen los defectos superficiales sobre las propiedades de crecimiento, se citó la posibilidad de usar éstos como centros de nucleación preferente. De esta manera pueden aprovecharse para generar superficies nanoestructuradas o dirigir el modo de crecimiento. El bombardeo iónico sobre la superficie Au(001) nos ofrece la posibilidad de modificar el estado de la superficie con la creación controlada de defectos puntuales como son las dislocaciones bidimensionales. Interesados por conocer el papel que puedan jugar las *depressiones* ante el crecimiento, hemos realizado experimentos de evaporación de pequeñas cantidades de oro (del orden de centésimas o décimas de monocapa) sobre la superficie con *depressiones*.

Durante los primeros estadios del crecimiento homoepitaxial sobre una superficie con defectos estructurales cabría esperar alguno de los siguientes resultados, dependiendo de las características del sistema (por ejemplo, de la energía de difusión del adátomo) y del experimento (flujo de adátomos, temperatura de la superficie, etc...):

1. NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA DE ISLAS DE ADÁTOMOS:

un adátomo difundiendo por la superficie puede encontrarse durante su migración con uno o más adátomos y formar un núcleo crítico dando lugar a una isla que posteriormente crece con la llegada de nuevos adátomos. En este modo de crecimiento, la formación de un núcleo crítico no tiene por qué tener lugar sobre un defecto superficial, sino que es más bien debido a las fluctuaciones estadísticas en la densidad del gas de adátomos. Si fuera éste el caso en nuestro experimento, tras la evaporación observaríamos la coexistencia de *depressiones* e islas de adátomos, pero estas últimas no necesariamente "ancladas" en las primeras.

2. NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA DE ISLAS DE ADÁTOMOS:

la formación de un núcleo crítico, en vez de deberse a las fluctuaciones estadísticas del gas de adátomos existente en la superficie (punto anterior), puede ocurrir preferentemente en ciertos puntos (defectos) donde la probabilidad de que un adátomo quede anclado es mayor. En este caso, los núcleos críticos se forman sobre defectos puntuales, que en nuestro caso serían las dislocaciones bidimensionales, ya sean individuales o en forma de *depresiones*. En este caso observaríamos de nuevo *depresiones* e islas de adátomos, pero estos últimos sobre las primeras, quizá en alguno de sus extremos, donde residen las dislocaciones.

3. REGENERACIÓN DEL DAÑO Y POSTERIOR CRECIMIENTO DE ISLAS DE ADÁTOMOS:

otra posibilidad es que antes de comenzar a crecer islas de adátomos, desaparezcan primero los defectos de la irradiación. Después tendría lugar la nucleación y crecimiento de las islas, que puede ocurrir por cualquiera de los dos mecanismos anteriores. Podría crecer por nucleación homogénea, o también es posible que crecieran sobre "residuos" de *depresiones* no completamente eliminadas. A extremadamente bajas dosis de evaporación notaríamos una disminución en el número o en la longitud media de las *depresiones*. A dosis algo mayores, sólo observaríamos islas de adátomos (y quizá algún resto de los defectos iniciales).

En la figura 4.9 se muestra el aspecto general de la superficie antes y después de la evaporación. Se observa en la primera imagen la existencia de *depresiones*. Sobre esta misma superficie se evaporaron aproximadamente 0.1 monocapas de oro, y el resultado queda expuesto en la segunda imagen, tomada pocas horas después de la primera. Todos los defectos iniciales han desaparecido y únicamente se ven islas de adátomos. El resultado muestra que la llegada de adátomos a la superficie defectuosa regenera en primer lugar el daño producido por el bombardeo, para pasar luego a la nucleación y crecimiento de las islas observadas. No se observa ningún rastro del daño inicial. El gas bidimensional de adátomos existente en la superficie durante la evaporación provee de átomos a la capa hexagonal, que sufre un exceso de vacantes tras el bombardeo iónico. La fácil incorporación de estos adátomos tiene lugar probablemente en los puntos donde este exceso es mayor, es decir, en las dislocaciones bidimensionales o en sus alrededores. Ya mencionamos en el apartado 3.3 la posibilidad, apoyada por simulaciones de dinámica molecular y observaciones experimentales, de que un adátomo en la superficie Au(001) se hunda e incorpore a la capa hexagonal. Este hecho puede verse favorecido por la existencia en las inmediaciones de una densidad superficial reducida, gracias a las *depresiones*. Con la incorporación de los adátomos al substrato hexagonal los dipolos van acortándose hasta desaparecer. Éste es otro ejemplo de movimiento tipo *climb* de una dislocación bidimensional, en este caso por la incorporación de adátomos al núcleo de la dislocación. En el caso de la formación de una *depresión*, el movimiento tipo *climb* es a la inversa, por la incorporación de vacantes.

Una vez que se llega a una determinada densidad en la capa hexagonal, la incorporación de más adátomos ya no es posible y tiene lugar entonces la nucleación y crecimiento de las islas. Como ya se mencionó antes, es posible que éstas nucleen sobre defectos remanentes o *depresiones* no eliminadas completamente. En vista de los resultados obtenidos, podemos deducir que la barrera energética que tiene que superar un adátomo para incorporarse al núcleo de una dislocación, en caso de no ser nula, es suficientemente baja como para poder ser superada a temperatura ambiente. Lo que desconocemos por el momento es si

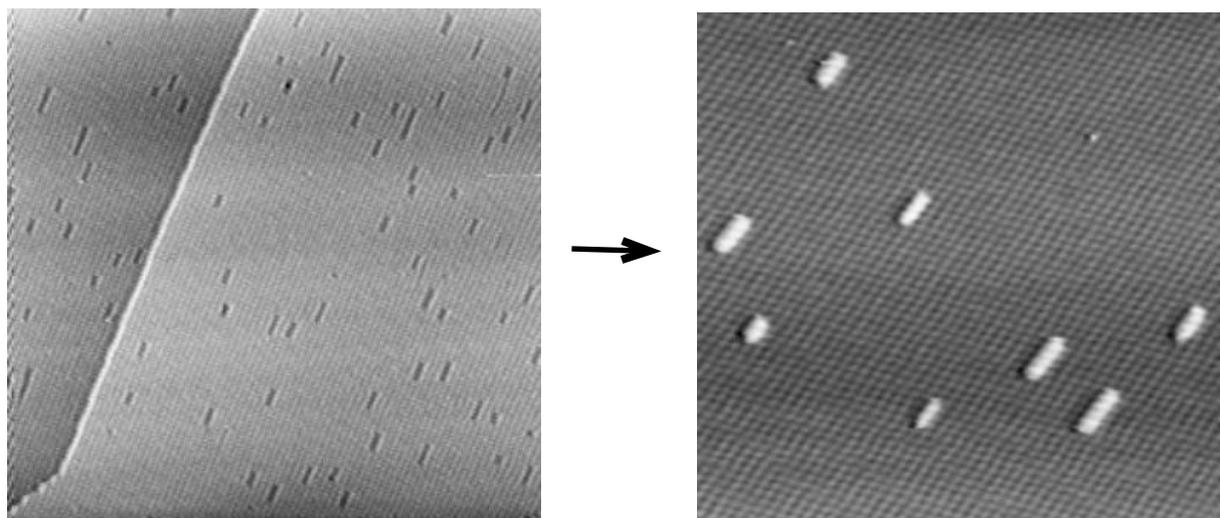


Figura 4.9: A estas imágenes de la superficie Au(001) les separa un intervalo de tiempo de aproximadamente una hora. Tras la generación de *depresiones* mediante bombardeo iónico (siguiendo la receta habitual) y la comprobación de su existencia (izquierda), sacamos la muestra del STM y evaporamos sobre ella una pequeña cantidad de oro, del orden de una décima de monocapa. Una observación inmediata (derecha) demuestra cómo las *depresiones* han desaparecido y en lugar aparecen islas de adátomos. Lo explicamos por la incorporación de éstos al núcleo de las dislocaciones que forman las *depresiones*, su acortamiento mediante *climbing* y la posterior desaparición de las mismas. Luego tiene lugar la nucleación y crecimiento de las islas. La distinta orientación de la reconstrucción en las imágenes se explica por la rotación no controlada del portamuestras cilíndrico durante la aproximación del mismo a la punta del STM.

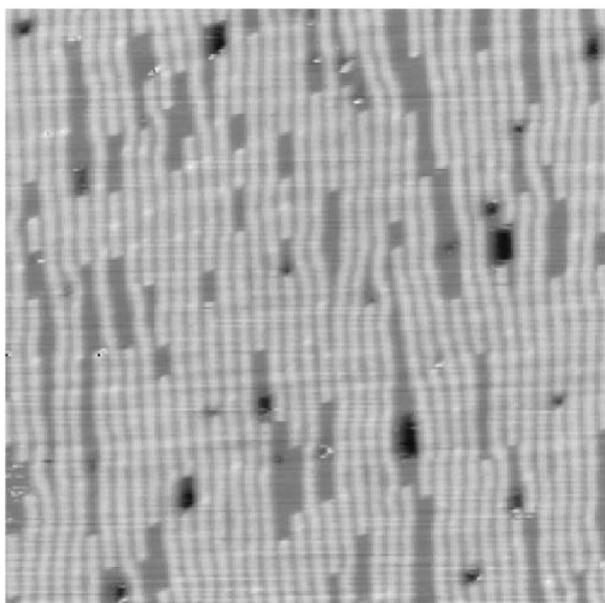


Figura 4.10: Aspecto que presenta la superficie Au(001) tras una dosis de bombardeo iónico de aproximadamente 0.1 ML^+ . El grado de desorden es mayor, con la coalescencia y combinación de largas *depressiones* y dislocaciones sueltas que pueblan la superficie. Por otro lado, comienzan a aparecer islas de vacantes (más profundas) *dentro* de las anteriormente existentes *depressiones*. Parecen ser éstas los puntos de nucleación preferente de las primeras.

la incorporación es directa (el adátomo se hunde en el mismo núcleo de la dislocación) o indirecta, por intercambio (el adátomo se hunde en las inmediaciones de la dislocación y por difusión de intercambio dentro de la capa hexagonal su núcleo acaba desplazándose).

4.5 Nucleación y crecimiento de las islas de vacantes

Ya hemos mencionado en algún momento que en otros trabajos similares sobre superficies de metales, el resultado observado es la aparición de islas de vacantes tras bajas dosis de bombardeo iónico. Por lo que concierne a nuestro trabajo, veremos que éstas guardan una estrecha relación con las *depressiones*. En efecto, un comportamiento a destacar de las *depressiones* es el que muestran a dosis un poco mayores, del orden de 0.1 ML . El aspecto general que muestra la superficie tras esta dosis aparece en la figura. Se observan, además de las *depressiones* y dislocaciones individuales encontradas a menores dosis, islas de vacantes con una profundidad de 2.0 \AA . Su anchura es generalmente un periodo corto de la reconstrucción, aunque la proliferación de defectos y el desorden acumulado puede hacer variar este valor. La transición del estadio en el que únicamente encontramos dislocaciones bidimensionales al punto en el que aparecen las islas de vacantes se caracteriza por el hecho de que éstas últimas siempre crecen *dentro* de las *depressiones*. Se puede afirmar que las *depressiones* son centros de nucleación y crecimiento preferencial para las islas de vacantes.

Una explicación para este comportamiento se puede entender recordando que las *depressiones* son regiones de la superficie con una alta densidad de vacantes. Ya sabemos que

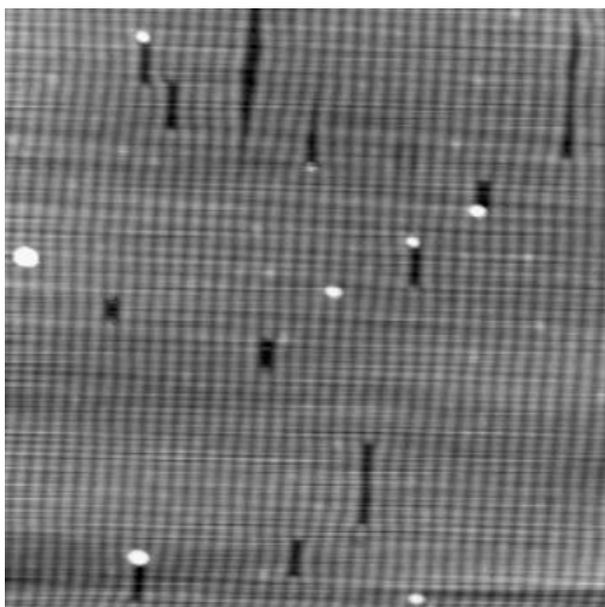


Figura 4.11: Aspecto que muestra la superficie Au(001) con *depresiones* tras un ligero calentamiento. Muchas de ellas aparecen decoradas con algún contaminante en sus extremos, justo en el punto donde se encuentran las dislocaciones bidimensionales. Podría tratarse ser una impureza segregada del volumen o un gas adsorbido.

en la superficie libre de defectos la aglomeración de vacantes da lugar a las *depresiones*. En cambio, dentro de una *depresión*, donde la densidad atómica es reducida, la aglomeración de nuevas vacantes puede acomodarse mejor en forma de islas. A dosis en las que la densidad de *depresiones* es ya suficientemente alta, la probabilidad de que se cree una nueva vacante (por el impacto cercano de un ión) dentro de una *depresión* cobra importancia, posibilitando así la aparición de las islas de vacantes. Podemos afirmar que los dipolos de dislocación bidimensionales son los precursores de las islas de vacantes, que aparecen dentro de los primeros cuando se logra alcanzar un cierto valor umbral en la densidad de vacantes superficiales. Esto puede ocurrir porque las vacantes creadas *dentro* de una *depresión* ya se aglomeran en forma de isla.

4.6 Reactividad química de las depresiones

Como ya discutimos en el capítulo introductorio, una de las propiedades interesantes que ofrecen los defectos superficiales es que, en muchos casos, poseen una reactividad química preferente. Es decir, muestran una mayor actividad hacia ciertos procesos (adsorción, disociación, etc...) que el resto de la superficie libre de defectos. Aunque desde hace ya tiempo se ha especulado sobre esta posibilidad, no ha sido hasta tiempos recientes cuando se ha comenzado a poner de manifiesto esta cualidad a nivel microscópico estudiando los defectos de forma local, especialmente gracias a la llegada del microscopio de efecto túnel. La superficie Au(001) con *depresiones* resulta ser un sistema modelo de superficie con una distribución homogénea de defectos puntuales cuya concentración puede ser controlada. Por ello sería interesante estudiar su comportamiento químico. En diferentes experimentos

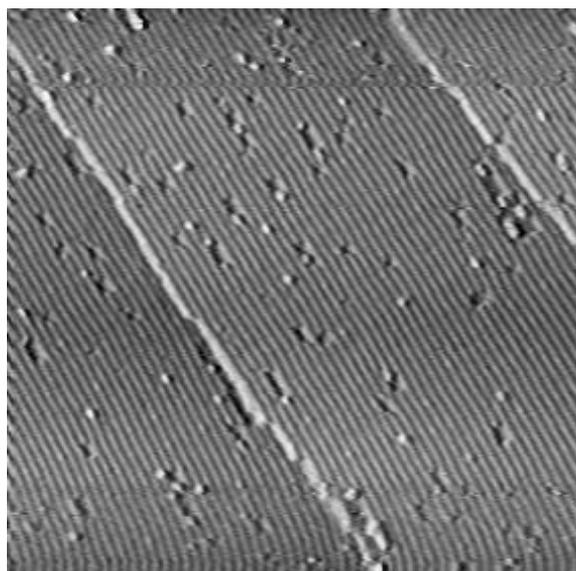


Figura 4.12: Aspecto que presenta la superficie Pt(001) reconstruída, con *depresiones* generadas mediante bombardeo iónico aproximadamente 48 horas antes de tomar la imagen. Se observa cómo muchas de las *depresiones* están decoradas con adsorbatos, que, de igual forma que en la imagen anterior, se encuentran colocadas en los puntos donde se encuentran las dislocaciones bidimensionales.

hemos observado la decoración de las *depresiones* con algún tipo de contaminante, como se muestra en la figura 4.11, lo que indica que muestran una preferencia en la adsorción de ciertas especies químicas. Las islas mostradas en la imagen, justamente colocadas sobre la posición de las dislocaciones, no son de oro, pues sabemos que éste se incorpora al núcleo de la dislocación durante los experimentos descritos en la sección 4.4.

La superficie Pt(001) tiene una estructura prácticamente idéntica a la Au(001), pues también su última capa reconstruye hacia una simetría cuasi-hexagonal $5 \times n$. Posee así la misma corrugación en forma de canales que ya conocemos en el oro. Ello conduce fácilmente a la sospecha de que el bombardeo iónico puede también generar *depresiones*, pues éstas tienen su origen, como ya hemos visto, en la peculiar estructura de la última capa hexagonal, común a las orientaciones Au(001) y Pt(001). A ello hay que añadirle las interesantes propiedades químicas de las superficies del platino, que han llevado a realizar infinidad de estudios sobre él. Puede ser entonces la superficie Pt(001) un interesante sistema para estudiar la posible reactividad química de las *depresiones*. De hecho, experimentos de crecimiento de oro sobre Pt(001) reconstruído muestra que las islas crecen preferentemente sobre dislocaciones bidimensionales [3], aún cuando los autores del trabajo desconocían la naturaleza de estos defectos.

Aunque no hemos realizado un estudio tan extenso como en Au(001), hemos llevado a cabo diversos experimentos que muestran que, efectivamente, pequeñas dosis de iones Ar^+ a bajas energías sobre la superficie Pt(001) dan lugar a la aparición de *depresiones*, de igual manera que en Au(001). En la figura se muestra el aspecto de la superficie Pt(001) con *depresiones*, dos días después de haber sido creadas por bombardeo iónico. Aunque el

vacío de la campana se encontraba en el rango de 10^{-10} torr, el tiempo de exposición de la superficie con los defectos es suficientemente largo (≈ 48 horas) como para que ciertos gases residuales, principalmente CO, se depositen en la superficie. Se puede observar cómo muchas de las *depresiones* se encuentran decoradas. Aunque no todas las *depresiones* tienen gas adsorbido y no todas las islas adsorbidas se encuentran sobre las depresiones, es claro que, en promedio, la posibilidad de encontrarnos una isla adsorbida es mayor en una *depresión* que en cualquier otra parte de la superficie. Es más, es posible las islas bajo las cuales no se distingue ningún defecto se encuentren realmente adsorbidas sobre alguna pequeña *depresión* que ocultan. Aunque estos resultados son un tanto previos y es necesario realizar mayor número de experimentos, sí que parecen sugerir que existen indicios claros de que las *depresiones* poseen una reactividad química preferente.

4.6.1 Adsorción en superficies deformadas

La formación de un enlace estable entre una molécula y la superficie de un metal de transición viene dada principalmente por la interacción entre los orbitales moleculares externos de la especie adsorbida y los electrones *d* del sustrato, cercanos al nivel de Fermi. En primera aproximación, la contribución de los electrones *d* del metal al enlace químico depende del grado de llenado f_d de la banda *d*. Así, se observa una reducción de la energía de adsorción de ciertas moléculas simples (H_2 , O_2 , CO, N_2) en los metales 3*d* según se llena dicha banda ($E^{ads} \propto (1 - f_d)$), cuando se recorre la tabla periódica de izquierda a derecha [4].

La molécula de monóxido de carbono sobre la superficie de diferentes metales de transición es probablemente el modelo de quimisorción mejor estudiado de todos. Los orbitales moleculares del CO más relevantes para la formación de un enlace con un metal son los 5σ y $2\pi^*$, el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*), y el desocupado de menor energía (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), respectivamente. La transferencia de carga entre estos orbitales y la banda *d* del sustrato metálico da lugar a la formación del enlace. Se considera que en general existe una donación de electrones desde el orbital 5σ ocupado del CO hacia la banda *d* del metal, que a su vez transfiere carga al orbital desocupado $2\pi^*$ de la molécula. Por lo tanto, el centro de la banda *d* es un parámetro fundamental en el proceso de quimisorción, más aún cuando dicha banda es estrecha y bien definida (al contrario que las bandas *sp*, por ejemplo). Así, un pequeño desplazamiento de su centro respecto a los orbitales moleculares o un ligero cambio de su anchura (antes del proceso de adsorción) puede modificar notablemente las características del enlace, y más concretamente su energía de adsorción.

Una forma de alterar la estructura electrónica de un cristal es mediante la aplicación de una deformación que expanda o contraiga su parámetro de red. Más concretamente, la superficie de un metal de transición puede sufrir un cambio en la forma o posición de la banda *d*, con la posibilidad de, por lo discutido anteriormente, poder modificar fuertemente su reactividad química. Experimentos de deformación local del parámetro de red en la superficie Ru(0001) han demostrado la dependencia de la energía de adsorción de oxígeno con el signo de la deformación [5]. Así, las regiones con tensión expansiva muestran una mayor probabilidad de adsorción que el resto de la red no deformada, al contrario que las regiones con deformación compresiva. Cálculos teóricos han reproducido esta tendencia [6], mostrando una variación en la energía de adsorción de oxígeno atómico respecto a

la de la superficie relajada de $\approx \pm 2\%$ con la aplicación de una deformación estructural de la red superficial de entre -1.5% y $+2.0\%$. Mucho mayor es la dependencia de la energía de disociación de CO en la misma superficie, habiéndose calculado una variación de $\approx \pm 25\%$ para los mismos rangos de deformación. Estas notables diferencias tienen una consecuencia inmediata, y es la aparición de regiones localizadas en la superficie con propiedades químicas muy diferenciadas entre sí. Su origen, como podemos intuir de lo anteriormente descrito, está en la modificación local de la banda d . Con la expansión de la red, el solapamiento de los electrones en esos estados con los átomos vecinos disminuye, al igual que la anchura de la banda. Para mantener fijo su nivel de ocupación, los estados d han de subir en energía, aumentando por lo tanto la interacción con la molécula adsorbida.

4.6.2 Deformaciones superficiales generadas por las depresiones

Los argumentos anteriores permiten una explicación de las observaciones que hemos realizado sobre la adsorción preferente que parecen mostrar las *depresiones*. Podemos hacer uso de la conexión que nos ofrece la deformación de un substrato con su reactividad química. El modelo que proponemos se basa en el hecho de que una dislocación es un defecto que produce una deformación estructural a su alrededor, descrita por una serie de ecuaciones derivadas de la teoría clásica de la elasticidad en medios continuos. Asociado a la deformación producida por la dislocación existe un tensor de tensiones σ_{ij} . El campo de deformación en el cristal depende del tipo de dislocación (si es de borde, helicoidal o mixta), de su vector de Burgers y de las constantes elásticas del medio. Podemos considerar las dos dislocaciones que componen una *depresión* como dislocaciones de borde emergentes en la superficie, en primera aproximación, pues su campo de deformación es equivalente. Evidentemente, esto ignora el papel de la segunda capa, que con su cuyo acoplo con la última capa hexagonal también puede contribuir al campo de deformación total. Pero nos sirve para determinar cualitativamente la distribución de las tensiones alrededor de una *depresión*.

Una dislocación de borde, cuya línea sigue el eje z , produce una deformación contenida enteramente en el plano xy . Es decir, $u_z = 0$. Si el semiplano extra de la dislocación está contenido en el plano yz , con $y > 0$, y el vector de Burgers en el eje x , los componentes del tensor de tensiones se definen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \frac{-\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{xy} &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{yz} = 0\end{aligned}\tag{4.8}$$

donde μ es el módulo de cizalla, ν la constante de Poisson y b el módulo del vector de

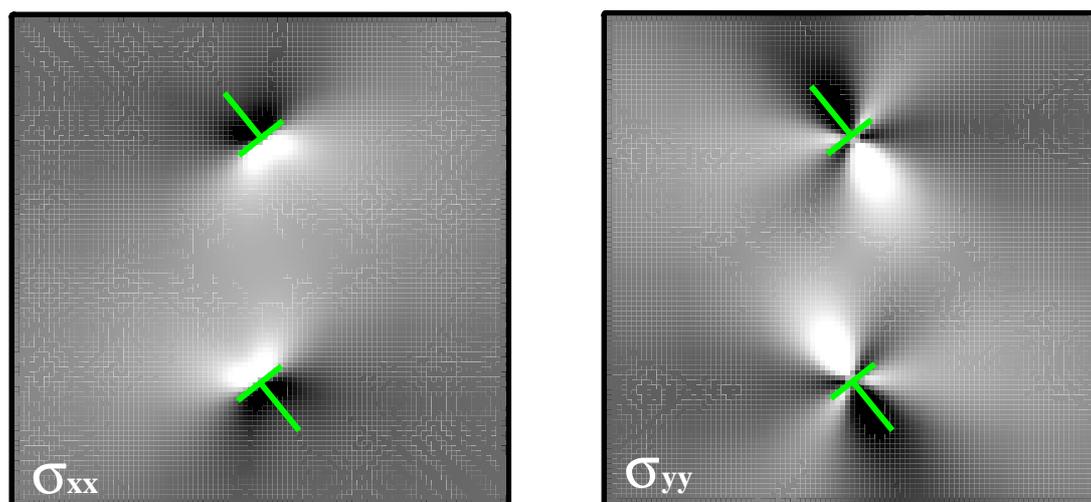


Figura 4.13: Representación en escala de grises de la distribución superficial de las componentes diagonales del tensor de tensiones, σ_{xx} y σ_{yy} , en el plano xy alrededor de un dipolo de dislocación con la configuración de una *depresión*. Las regiones claras indican tensión positiva (zonas expandidas), y las regiones oscuras, tensión negativa (zonas comprimidas). En general, la red se encuentra expandida en la zona entre ambas depresiones, lo cual puede favorecer la quimisorción por lo expuesto en el subapartado 4.6.1.

Burgers. El campo de deformación generado por varias dislocaciones resulta ser la suma de los campos generados por cada una de ellas en cada punto del cristal, según el Principio de Superposición. En el caso de una *depresión*, no hay más que calcular el campo de deformación de las dos dislocaciones con vectores de Burgers opuestos y orientados a 60° . En la figura 4.13 se muestra, en escala de grises, la magnitud de los componentes diagonales del tensor de tensiones, σ_{xx} y σ_{yy} , alrededor de una *depresión*. Representan las componentes en las direcciones x e y en la deformación del cristal, y son una medida directa del grado de compresión o extensión de la red en esas direcciones, dependiendo de su signo. Es evidente que en la región del cristal entre las dos dislocaciones la tensión es positiva, mientras que en los lados opuestos es negativa. Dicho de otro modo, la red se encuentra expandida dentro de la *depresión*, y comprimida fuera de ella. Sabemos, por lo discutido en la sección anterior, que existen evidencias experimentales [5], justificadas mediante cálculos teóricos [6], del mayor grado de reactividad química que muestran las superficies cuya red se halla expandida. Es por tanto directa la relación que podemos establecer entre nuestras observaciones de *depresiones* decoradas con adsorbatos y su campo de tensiones asociado. Es más, las islas de impurezas sobre las *depresiones* están en la gran mayoría de las ocasiones adsorbidas en un extremo de las mismas, concretamente sobre una de las dos dislocaciones bidimensionales, donde la red se encuentra más expandida y por lo tanto la probabilidad de adsorción es mayor.

4.7 Conclusiones

A lo largo de este capítulo hemos ofrecido más evidencias de que las *depresiones* son efectivamente dipolos de dislocaciones bidimensionales, fijándonos en ciertos comportamientos que así lo demuestran. Tras ofrecer una clara analogía entre su formación (mediante el colapso de una fila de vacantes) y la de los lazos de dislocación en el volumen (por el colapso de un disco de vacantes), hemos realizado un estudio de sus movimientos y reacciones. Así, observamos que se pueden mover, mediante deslizamiento y *climb*, y reaccionan entre ellas aniquilándose cuando poseen vectores de Burgers opuestos. Por otro lado, la elevación de la temperatura favorece la disociación del dipolo que forma la *depresión*.

Hemos observado que la evaporación de oro sobre la superficie con *depresiones* primero elimina completamente a éstas, mediante la incorporación directa o indirecta de adátomos al núcleo de las dislocaciones que las forman, acortando la longitud de las *depresiones* hasta hacerlas desaparecer. Tras la regeneración total del daño superficial, nuclean y crecen las islas de adátomos. Otra característica interesante de las *depresiones* es que son el lugar de nucleación preferente para las islas de vacantes cuando la dosis de bombardeo iónico es ya del orden de 0.1 ML^+ .

Hemos observado que las depresiones se encuentran en ocasiones decoradas con impurezas, precisamente en los dos puntos donde se encuentran las dislocaciones bidimensionales. Tras realizar experimentos de bombardeo iónico a bajas dosis también en Pt(001), que posee la misma reconstrucción que la superficie Au(001), y demostrar que también en este sistema se forman *depresiones*, observamos que éstas ofrecen de nuevo una reactividad química preferencial. Ofrecemos una explicación conectando datos experimentales y teóricos de adsorción sobre superficies deformadas con teoría elástica de las dislocaciones. Demostramos que el campo de tensiones expansivo existente en la región entre las dos dislocaciones que forman la *depresión* puede explicar consistentemente la reactividad química que muestran.

Bibliografía

- [1] J.P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*, (Krieger, Malabar, FL, 1992).
- [2] Un resumen de todas estas teorías se puede encontrar en Katherine J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161 (1988).
- [3] C. Berg *et al.*, *Surf. Sci.* **409**, 1 (1998).
- [4] G.A. Somorjai, *Surface Chemistry and Catalysis*, (Wiley, New York, 1996).
- [5] M. Gsell, P. Jakob and D. Menzel, *Science* **280**, 717 (1998).
- [6] M. Mavrikakis, B. Hammer and J.K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2819 (1998);

Capítulo 5

Bombardeo iónico a dosis medias y altas

Tras estudiar en los capítulos precedentes los defectos generados por el bombardeo iónico a bajas dosis, pasamos a discutir la evolución de la morfología de la superficie con el aumento de la dosis. Observamos en primer lugar el crecimiento de las islas de vacantes, con forma rectangular y alargada en la dirección de la reconstrucción, así como nuevos tipos de defectos, con carácter de dislocación bidimensional. A dosis mayores aparecen regiones sin reconstrucción y dominios perpendiculares de ésta, cuyos orígenes asociamos a la reducción de la energía de línea de los escalones de las islas de vacantes. Finalmente, a altas dosis nucleamos múltiples niveles, resultado de la relación entre el ritmo de formación de vacantes y su cinética. Es por ello que bajo altos flujos de iones, es muy superior el número de niveles expuestos, dando lugar a una superficie mucho más rugosa. Así mismo hemos estudiado la estabilidad de la morfología resultante, comprobando que la punta del microscopio de efecto túnel acelera la desaparición de la estructura de múltiples niveles.

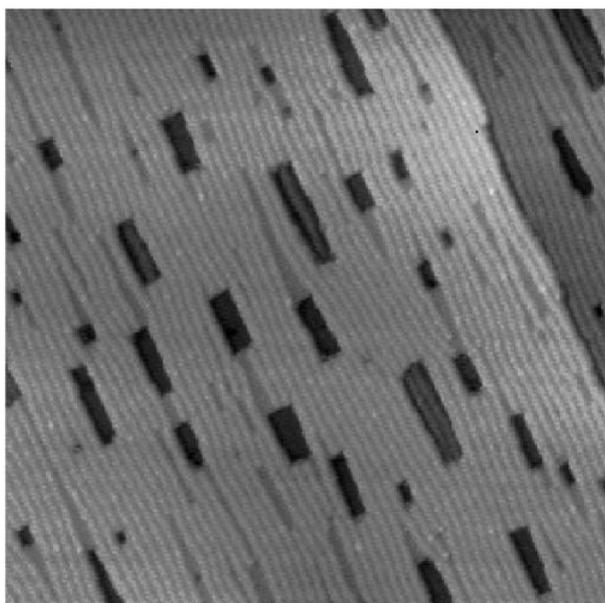


Figura 5.1: Aspecto de la superficie tras recibir una dosis de aproximadamente 0.25 ML^+ . Se observan islas de vacantes rectangulares y alargadas en la dirección de la reconstrucción. Además de depresiones y dislocaciones bidimensionales sueltas, se distinguen también surcos alargados que parten de las islas de vacantes, y que en ocasiones unen dos de ellas entre sí. Tienen, al igual que las depresiones, una profundidad de 0.6 \AA .

5.1 Islas de vacantes y defectos remanentes de las depresiones

Ya observamos en el capítulo anterior que las islas de vacantes nuclean dentro de las *depressiones*, y poseen en su génesis una anchura igual a un período corto de la reconstrucción. Veremos ahora (figura 5.1) que según aumenta la dosis de bombardeo iónico, esta anchura y el propio tamaño de las islas de vacantes crece, como por otro lado cabe esperar. La anchura, en todo caso, es por lo general un múltiplo del período corto de la reconstrucción, de la misma manera que ocurre con las islas de adátomos, tal y como vimos en la sección 4.4. Su forma es generalmente rectangular, pese de la simetría hexagonal de la última capa. En general, las direcciones preferentes de los lados de una isla están determinadas por la energía de línea de cada uno de sus lados, que es menor en el caso de las direcciones compactas por carecer de *kinks*. Es curioso observar que en $\text{Au}(001)$ la forma de las islas que observamos refleja la simetría del sustrato, no la de la última capa hexagonal. Por el contrario, otros autores muestran que en superficies de metales con simetría hexagonal *completa* (es decir, que no aparece únicamente en la última capa), como $\text{Al}(111)$ [1], $\text{Pt}(111)$ [2] o $\text{Au}(111)$ [3], las islas de vacantes generadas por bombardeo iónico muestran formas triangulares o hexagonales, con lados que siguen las direcciones cristalográficas compactas. Podemos concluir por lo tanto que el sustrato juega un papel fundamental, pues de hecho en nuestro caso marca la simetría de las islas, tanto las de vacantes como las de adátomos. Así, en $\text{Au}(001)$ es el sustrato cuadrado debajo de la capa hexagonal quien determina las

direcciones de los lados de las islas, mientras que es la última capa hexagonal reconstruida la que favorece su forma rectangular, alargada en la dirección de la reconstrucción.

Entre los defectos en la imagen 5.1 no sólo se distinguen islas de vacantes. Existen otros tipos de defectos cuya proliferación induce un cierto desorden en la geometría de las islas. Continuamos observando *depresiones* y otra serie de defectos alargados semejantes a las anteriores, con forma de surcos, que tienen su origen en las islas. A veces incluso parecen unir dos de éstas. Estos defectos también tienen carácter de dislocación, y seguramente provienen de *depresiones* dentro de las cuales ha crecido una isla de vacantes y posteriormente se ha disociado. Es decir, una de las dos dislocaciones ha acabado deslizándose hacia una fila de la reconstrucción adyacente. En el esquema de la figura se esquematiza el origen que proponemos para estos defectos, semejantes a surcos. En ocasiones se observan combinaciones de defectos que sugieren fuertemente este origen, como el de la figura. Se distingue una isla de vacantes dentro de una antigua *depresión* (que aparece disociada), una de cuyas dislocaciones se ha deslizado unos periodos de la reconstrucción.

5.1.1 Generación de defectos durante el crecimiento

Ya comentamos en su momento que durante procesos de crecimiento pueden crearse defectos superficiales. Un ejemplo clásico en el crecimiento heteroepitaxial son las dislocaciones de "desajuste" (*misfit dislocations*), generadas gracias a la diferencia entre los parámetros de red del material crecido y del sustrato. Durante el crecimiento homoepitaxial, la diversidad de posibles defectos estructurales es menor, pero también pueden existir. Es el caso del crecimiento sobre superficies compactas, como en los metales fcc(111). En ellas existen dos posibles posiciones de adsorción: huecos *fcc* y *hcp*, con una barrera de difusión entre ambos no nula. Esto hace que crezcan dominios de uno y otro tipo, creándose defectos en el empaquetamiento (dislocaciones, maclas, etc...). Cuando el sustrato es una superficie fcc(001), no hay lugar a este tipo de defectos, pues la posición de adsorción es única. Pero debido a la reconstrucción 5×20 , merece en todo caso la pena estudiar el sistema que nos ocupa, que debido a su innata complejidad, puede mostrarnos nuevos defectos también durante el crecimiento. Como hemos visto a través del estudio de los primeros estadios de generación de daño superficial por bombardeo iónico, las dislocaciones bidimensionales se encuentran siempre presentes, ya sea individualmente, en forma de *depresiones*, o como surcos que nacen en las islas de vacantes. En este apartado mostraremos que las dislocaciones bidimensionales no son defectos únicamente relacionados con el bombardeo, pues se pueden generar mediante otros mecanismos. Se trata de un defecto intrínseco a esta superficie, cuyo origen último se encuentra en la naturaleza de la capa hexagonal y en su falta de registro con el sustrato. Siendo capaces de provocar un desajuste entre ambas capas por otros mecanismos (no sólo mediante bombardeo iónico) se puede forzar de nuevo la aparición de dislocaciones bidimensionales.

Para demostrarlo hemos realizado experimentos de crecimiento mediante evaporación de oro, de manera similar a cuando estudiamos el comportamiento de las *depresiones* ante la llegada de adátomos a la superficie. Esta vez hemos evaporado poco más de una monocapa, y el aspecto resultante se muestra en la figura. Los defectos más visibles son de nuevo islas de adátomos, islas de vacantes y dislocaciones bidimensionales, ya sea en la forma de *depresiones*, individualmente o como surcos alargados. Las islas de adátomos son los primeros núcleos de crecimiento de la segunda monocapa, por lo que a su vez el

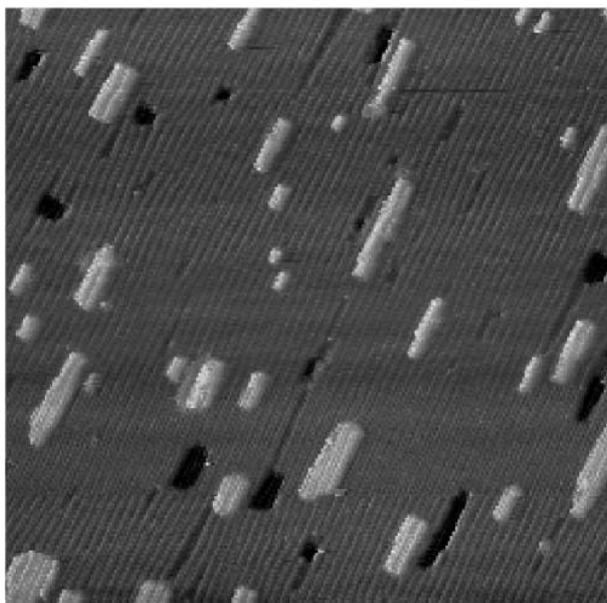


Figura 5.2: Durante la evaporación de poco más de una monocapa de oro sobre la superficie Au(001) reconstruída y limpia, se forman diversos tipos de defectos, como vemos en la imagen. Islas de adátomos, islas de vacantes, alguna depresión, dislocaciones sueltas y surcos alargados iguales a los que aparecen tras bombardear (imagen 5.1). Ello demuestra el carácter intrínseco a esta superficie que tienen las dislocaciones bidimensionales, que pueden ser generadas de diversas formas.

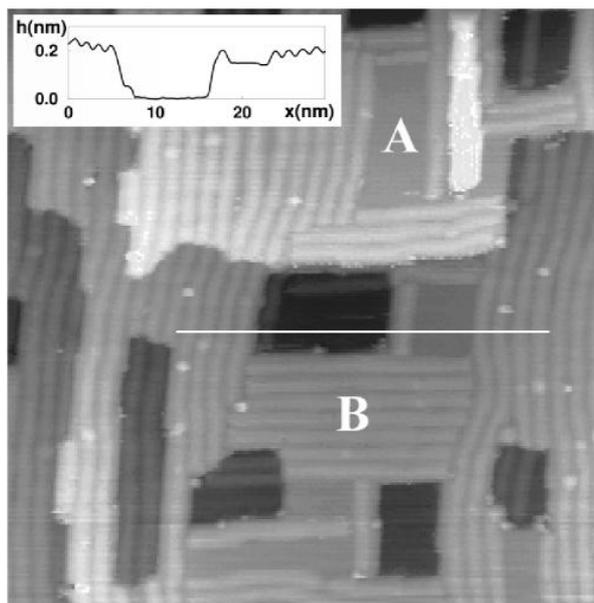


Figura 5.3: Imagen de la superficie Au(001) tras una dosis de bombardeo de aproximadamente 0.5 ML^+ . Además de islas de vacantes observamos regiones sin reconstrucción (A) y dominios perpendiculares de la reconstrucción (B). El perfil muestra el fondo plano y la altura relativa de estas zonas sin reconstruir respecto a las reconstruídas ($\approx 0.6 \text{ \AA}$)

fondo de las islas de vacantes son el nivel primitivo sobre el que se ha evaporado.

Durante el crecimiento, cuando las islas de adátomos alcanzan un determinado tamaño, éstas coalescen entre ellas. Las islas de vacantes que observamos en la imagen son el resultado de pequeñas regiones que no han llegado a ser completamente “rellenadas”. No es pues el tipo de crecimiento observado estrictamente *capa a capa*, pues antes de completar plenamente la primera monocapa, ya ha nucleado la segunda. Por otro lado, puede ocurrir que cuando dos islas de adátomos coalescen, la frontera entre estas dos no sea perfecta, y falte una fila de átomos para que así lo sea. En la figura y esquema se muestra la configuración propuesta. De estas fronteras defectuosas que no han llegado a ser perfectamente regeneradas pueden fácilmente crearse dislocaciones, *depressiones* y surcos, que es lo que se ve después a mayores dosis de evaporación. De esta manera demostramos que las dislocaciones bidimensionales son defectos intrínsecos a la superficie Au(001), y es interesante resaltar que también se pueden generar durante el crecimiento.

5.2 Dominios de reconstrucción perpendiculares y zonas no reconstruídas

Cuando la dosis del bombardeo iónico alcanza un valor aproximado de 0.5 ML^+ , observamos, además del esperado aumento del tamaño de las islas de vacantes, que su forma es menos alargada que para dosis más bajas, tal y como vemos en la imagen 5.3. Como ya hemos mencionado con anterioridad durante este trabajo, tras bombardeos bajo dosis

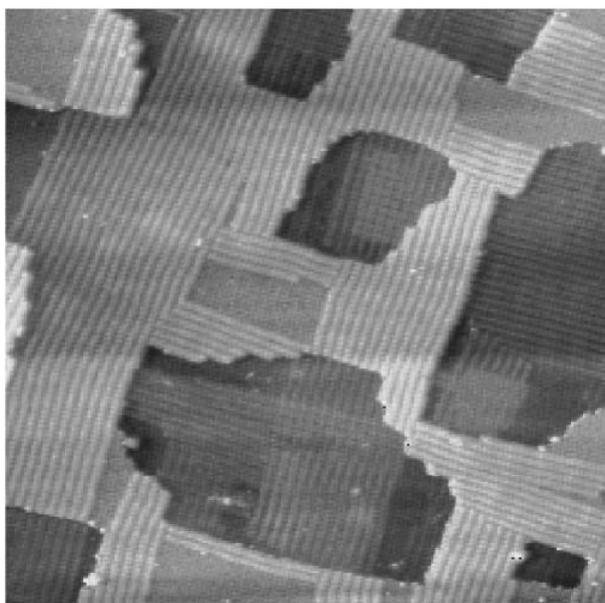


Figura 5.4: Superficie Pt(001) tras un bombardeo intenso y un suave calentamiento, que no llega a eliminar completamente los defectos. Aunque el tratamiento usado para generar los defectos es diferente, muestra defectos similares a los observados en la figura 5.3, donde la superficie ha sido bombardeada a dosis medias. De nuevo distinguimos zonas sin reconstruir y dominios perpendiculares. Como peculiaridad propia de esta superficie (pues no la hemos observado en el oro) destacamos las regiones reconstruídas 5×5 , que aparece preferentemente en lugares donde dos dominios perpendiculares entre sí se cruzan.

similares a éstas ($<1 \text{ ML}^+$), otros autores han mostrado que los defectos producidos son únicamente islas de vacantes (y en algún caso también de adátomos) [1, 2, 3, 4, 5]. Sin embargo, la superficie Au(001) muestra, una vez más, dos nuevos tipos de defectos, aparte de las islas de vacantes, que podemos apreciar en la figura 5.3: zonas sin reconstruir y dominios perpendiculares de la reconstrucción.

Las regiones sin reconstruir (donde aparentemente la última capa no ha adquirido la simetría hexagonal) tienen un aspecto parecido a las islas de vacantes, con forma rectangular y lados rectos bien definidos y paralelos a las direcciones compactas. Pero el fondo es, a la resolución apreciable en la imagen, plano, sin las características líneas de la reconstrucción. Además, la profundidad de estas zonas con respecto a las regiones adyacentes reconstruídas es de aproximadamente 0.6 \AA , a diferencia de los 2 \AA de profundidad de las islas de vacantes. Se pueden incluso observar islas de vacantes con su fondo sin reconstruir. La simetría cuadrada de las posiciones atómicas en las regiones sin reconstruir se demuestra en sus imágenes con resolución atómica.

Es también de destacar, como ya hemos dicho, la existencia de diferentes dominios de la reconstrucción, en contraste con la superficie libre de defectos antes de bombardear, donde es único el dominio que localizamos en extensas áreas. Como se puede ver en la imagen, las zonas sin reconstruir suelen estar rodeadas de dominios perpendiculares de la reconstrucción, lo que demuestra la estrecha relación entre ambos tipos de defectos.

Aunque generados por procedimientos algo diferentes (muy altas dosis de bombardeo iónico y suave calentamiento), podemos observar dominios perpendiculares y zonas sin reconstruir también en la superficie Pt(001) reconstruída. Por otro lado, aparece la reconstrucción 5×5 en las regiones donde se cruzan dominios ortogonales de la reconstrucción 5×1 ¹.

5.2.1 Origen de los dominios perpendiculares y de las zonas sin reconstruir

Pasamos en este apartado a discutir el posible origen de las zonas sin reconstruir y de los dominios perpendiculares, así como su posible relación entre ambos. Desde el principio barajamos dos posibilidades. La primera de ellas (que finalmente descartamos) tiene en cuenta que la adsorción de ciertos gases produce transformaciones estructurales en algunas superficies reconstruídas. La segunda posibilidad evalúa la energía de línea (o del escalón) de las islas de vacantes, y propone que las transformaciones observadas en la reconstrucción pueden reducir ésta.

¿Adsorción de especies contaminantes?

Buscando la razón que explique la aparición de las zonas sin reconstruir, podemos recordar que la reconstrucción 5×1 puede desaparecer por la adsorción de diferentes especies, como puede ser el caso de CO sobre Pt(001), por lo que podría en principio sospecharse que la entrada no controlada de gases contaminantes durante el bombardeo y su adsorción sobre las superficies del oro y el platino facilitara la aparición de las regiones sin reconstruir. Pero no creemos que sea éste el caso, por varias razones. En primer lugar, el aspecto irregular de las regiones con CO sobre la superficie Pt(001), observadas también con microscopía de efecto túnel, difieren absolutamente de las zonas sin reconstruir que nosotros examinamos, con bordes rectos y perpendiculares, fondos planos e incluso mostrando con resolución atómica la simetría cuadrada de las posiciones de los átomos de la superficie limpia sin reconstruir. Por otro lado, la reactividad química del oro es pequeña, con un coeficiente de captura molecular muy bajo. Descartada pues la posibilidad de que las regiones sin reconstruir tengan su origen en la adsorción de especies contaminantes en la muestra, proponemos que es alguna inestabilidad estructural provocada por el bombardeo iónico y los defectos que éste genera la que da lugar a dichos defectos.

Energía de línea de los escalones

Para hallar el origen de estas nuevas estructuras, hemos de fijarnos en la evolución de la forma de las islas de vacantes con la dosis. Recordaremos que durante los primeros estadios de creación de islas de vacantes, al ser éstas alargadas, la mayor parte de los átomos de los escalones se encuentran siguiendo las direcciones compactas. Pero ya señalamos que su forma tiende a ser menos alargada con el aumento de la dosis de bombardeo iónico. La relación entre su longitud y su anchura se va acercando a la unidad. Ello resulta en la longitud cada vez más larga de los escalones perpendiculares a las líneas de la reconstrucción. Los cuatro lados de una isla de vacantes rectangular siguen direcciones $\langle 110 \rangle$ respecto al

¹Esta estructura 5×5 , peculiar del platino, no la hemos encontrado en el oro.

cristal *fcc*. Pero respecto a la última capa, sólo dos de sus lados se encuentran alineados en filas compactas de la red hexagonal. Los otros dos lados son escalones facetados y por lo tanto, con mayor energía de línea que los escalones compactos. La reducción de ésta se puede llevar a cabo mediante transformaciones estructurales en la superficie, de las dos maneras que enumeramos a continuación:

1. **Rotación de la reconstrucción:** El exceso de energía de línea de los escalones puede eliminarse gracias a una rotación de 90° de la última capa en la región donde se encuentra el escalón inicialmente facetado. Así se alinea una dirección compacta de ésta con el escalón. Por supuesto, la rotación de la última capa implica la rotación de la reconstrucción, con lo que también se crearán fronteras entre los dominios perpendiculares de esta última. Estas fronteras son energéticamente desfavorables, por la falta de registro entre las posiciones atómicas de ambos lados. Que la rotación de la capa hexagonal tenga lugar o no dependerá del balance energético entre la energía reducida por la eliminación de los lados facetados de las islas de vacantes a las que afecte, y la energía ganada por la creación de las fronteras entre diferentes dominios de la reconstrucción. Y esto, en último término, dependerá del entorno estructural, de la distribución espacial de los escalones e islas de vacantes.
2. **Desaparición de la reconstrucción:** Otra manera de reducir la energía asociada a los escalones facetados es que la región superficial adyacente, en vez de experimentar una rotación de la reconstrucción, sencillamente la elimine. Así, adquiriendo las posiciones atómicas una simetría cuadrada, éstas siguen la dirección de los escalones. También aquí llegamos a un compromiso, esta vez entre la reducción de energía por la alineación de los escalones con direcciones compactas de la última capa y su aumento debido a la desaparición de la reconstrucción. Sin duda alguna, la desaparición de la reconstrucción se verá facilitada por el exceso de vacantes existente en el entorno en el que tiene lugar, pues la densidad atómica de una zona con simetría cuadrada es menor que la de una región reconstruida. Este exceso de vacantes lo provee el bombardeo iónico, como ya sabemos.

En ambos casos (rotación de la capa hexagonal, desaparición de la reconstrucción) se habrá conseguido el mismo objetivo: la reducción de la energía de línea de los escalones inicialmente perpendiculares a la reconstrucción.

Falta por dilucidar la relación entre ambos tipos de defectos: el hecho de que las regiones sin reconstruir suelen estar rodeadas por dominios perpendiculares de la reconstrucción. Proponemos que la generación de uno de los dos tipos de defectos facilita la aparición del otro, aunque no tenemos suficientes elementos como para establecer el orden de causalidad, qué precede a qué, si se forman primero los dominios perpendiculares, las zonas sin reconstruir, o ambos a la vez.

Si suponemos que se forman en primer lugar los dominios perpendiculares de la reconstrucción tal y como se ha descrito en los párrafos anteriores, se puede explicar de manera sencilla por un fenómeno de frustración estructural. En efecto, una región de la capa hexagonal que se encuentra rodeada por dominios de la reconstrucción perpendiculares no tiene en principio ninguna dirección preferente en la que orientarse, pues en ambos casos le es inevitable formar fronteras de dominio. En tal situación le puede resultar energéticamente favorable adquirir simetría cuadrada. De esta forma los átomos en las fronteras de la zona

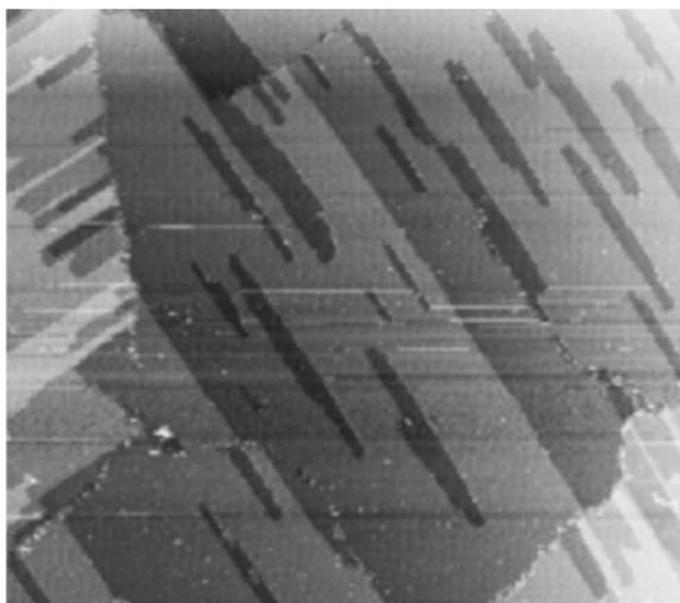


Figura 5.5: Si la superficie es bombardeada con una dosis de aproximadamente 0.5 ML^+ (la misma que la de la figura 5.3), pero con la muestra a una temperatura de 400 K , el aspecto es completamente diferente. Las islas de vacantes son muy grandes, y prácticamente no se observan dislocaciones sueltas o depresiones.

sin reconstruir se encuentran en registro con los átomos de los dominios reconstruidos. Y de nuevo recalcaremos que esta desaparición de la reconstrucción se ve favorecida por el exceso de vacantes superficiales existente.

Pero si son las regiones sin reconstrucción las que primero aparecen, también es de esperar la formación de dominios perpendiculares a su alrededor. Así se elimina la falta de registro entre el exterior de la zona sin reconstruir y dos de sus bordes. Una región sin reconstruir y con un único dominio a su alrededor tiene los átomos de dos de sus fronteras fuera de registro respecto a los átomos con reconstrucción del exterior. La rotación de ésta eliminará tal desajuste.

Aunque, como ya hemos dicho, desconocemos el orden de precedencia de los defectos descritos (si es que realmente se forma uno antes que otro) sí podemos concluir que su origen se encuentra en los escalones perpendiculares a la reconstrucción, debido a una tendencia a reducir su energía de línea. A partir de esta hipótesis, se puede establecer que la relación entre regiones sin reconstrucción y dominios perpendiculares de ésta se debe a fenómenos de frustración estructural o reducción de la energía de sus fronteras. Así, la aparición de un defecto implica la generación del otro.

5.3 Bombardeo a altas temperaturas

Para conocer la influencia de la temperatura en la morfología final de la superficie, hemos realizado bombardeos con la misma dosis que en los experimentos anteriores ($\approx 0.5 \text{ ML}^+$) y con la muestra a una temperatura de $\approx 400 \text{ K}$. Se puede apreciar en la figura que la topografía es completamente diferente. La imagen, que abarca un área extensa, muestra

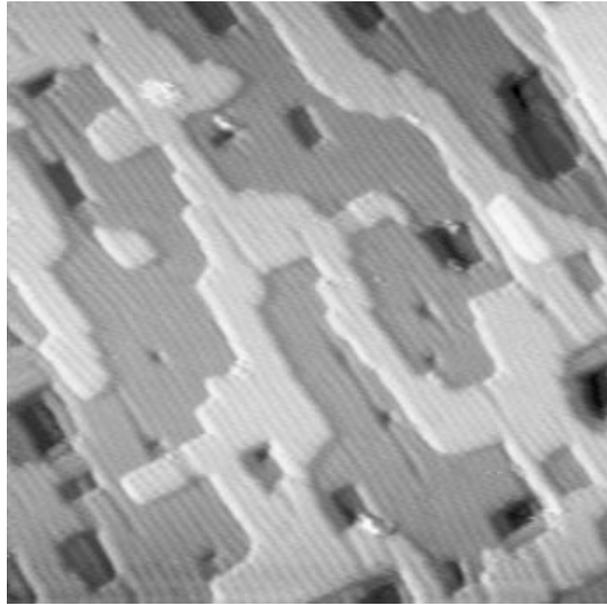


Figura 5.6: Aspecto de la superficie tras recibir una alta dosis de bombardeo iónico. Se observan grandes islas de vacantes, con bordes irregulares, resultado de la coalescencia de varias islas. Las regiones sin reconstruir, que aparecen a dosis menores, han desaparecido. Dentro de las islas de vacantes aparecen nuevas islas, es decir, crecen nuevos niveles.

grandes islas de vacantes, mientras que están ausentes los dominios perpendiculares de la reconstrucción y las zonas sin reconstruir. Las islas son alargadas en la dirección de la reconstrucción y se observa que el crecimiento de las mismas compite en ciertas regiones con el retraimiento de los escalones con dirección perpendicular a la reconstrucción. También se pueden detectar, a mayor resolución, algunas dislocaciones bidimensionales individuales.

Bajo un modelo de formación de islas de vacantes controlada por difusión (que se aplica a nuestro caso) se puede esperar el mismo resultado: altas temperaturas (o bajas dosis) dan como resultado una baja densidad de grandes islas de vacantes. Por otro lado, la ausencia de las inestabilidades estructurales discutidas en la sección anterior se puede deber a que la distribución de las islas de vacantes (escasas y muy separadas entre sí) no haga energéticamente favorable la rotación de la capa hexagonal o la desaparición de la reconstrucción (ya señalamos que la formación de dichos defectos en una determinada región depende en último término de la distribución espacial de las islas de vacantes). Además, la alta temperatura favorece la movilidad superficial y por tanto la eliminación de estructuras metaestables (como pueden ser las zonas sin reconstruir y los dominios perpendiculares) es más eficiente. Así mismo, la observación de de dislocaciones bidimensionales individuales se explica por la disociación, gracias a la alta temperatura, de las depresiones formadas.

5.4 Generación de múltiples niveles a dosis altas

La extensión del bombardeo iónico a muy altas dosis resulta, entre otras cosas, en el crecimiento de las islas de vacantes y en su posterior coalescencia. En la imagen 5.6 se observa

el aspecto típico de la superficie tras ser bombardeada a dosis muy altas, mostrándose como características fundamentales las que enumeramos a continuación:

- **Múltiples niveles:**

La característica fundamental de las altas dosis es la aparición de múltiples niveles, esto es, la formación de una isla de vacantes dentro de otra. Este tipo de morfología se puede explicar en términos de cinética de difusión de vacantes. El número final de niveles expuestos en una superficie sometida a bombardeo iónico depende de la posibilidad de nuclear una isla de vacantes dentro de otra ya existente, y esto depende a su vez de la relación entre el ritmo de formación de las vacantes y su cinética de difusión. Supongamos, como modelo más sencillo, una isla de vacantes en cuyo interior se forman vacantes a un ritmo $\nu_{vacante}$ determinado por el flujo de iones. Si el tiempo medio necesario para que una vacante recorra un desplazamiento equivalente al radio de la isla es más pequeño que el intervalo de tiempo transcurrido entre la generación de dos vacantes consecutivas ($T_{radio} < T_{vacante}$, donde $T_{vacante} = 1/\nu_{vacante}$) será mucho más probable que la primera vacante llegue finalmente al borde de la isla y ahí se aniquile. Esto puede ocurrir, si (como ya hemos mencionado) el ritmo de formación de vacantes no es suficientemente alto, o también, obviamente, si la temperatura es elevada, o la isla de vacantes es pequeña. En caso contrario, dos (o más) vacantes pueden unirse durante su difusión por el fondo de la isla de vacantes y formar un núcleo crítico estable que dé lugar a una nueva isla de vacantes².

- **Forma irregular de las islas:**

Como se aprecia en la imagen 5.6, las islas de vacantes tienen un aspecto irregular, lejos de la forma rectangular de las islas presentes a una dosis menor. Ello se debe a que, en este punto, una isla es realmente el resultado de la coalescencia de varias.

- **Ausencia de dominios perpendiculares o zonas sin reconstruir:**

Consecuencia de la coalescencia de las islas de vacantes es la aniquilación de buena parte de los escalones perpendiculares a la reconstrucción, lo que explica la desaparición de las zonas sin reconstrucción y de los dominios perpendiculares de la misma.

5.5 Bombardeo iónico a alto flujo

Hemos realizado experimentos de bombardeo a altas dosis y alto flujo, para conocer el papel de este último sobre la morfología final de la superficie. En la figura 5.7 mostramos el aspecto que muestra la superficie tras uno de estos experimentos. En ella se observa, a primera vista, que la superficie es mucho más rugosa que tras las pruebas a bajo flujo (ver figura 5.6). El número de niveles expuestos es muy superior, y es característica la existencia de numerosos cráteres rectangulares distribuidos de forma más o menos desordenada. Así mismo, coexisten los dos dominios de la reconstrucción con zonas sin reconstruir, debido a la numerosísima existencia de escalones perpendiculares cercanos entre sí.

Como ya mencionamos en el apartado anterior, la aparición de múltiples niveles es el resultado de la relación entre el ritmo de formación de vacantes en la superficie y su

²Argumentos similares pueden servir, en el caso de adátomos, para explicar el crecimiento tridimensional frente al crecimiento suave, capa a capa.

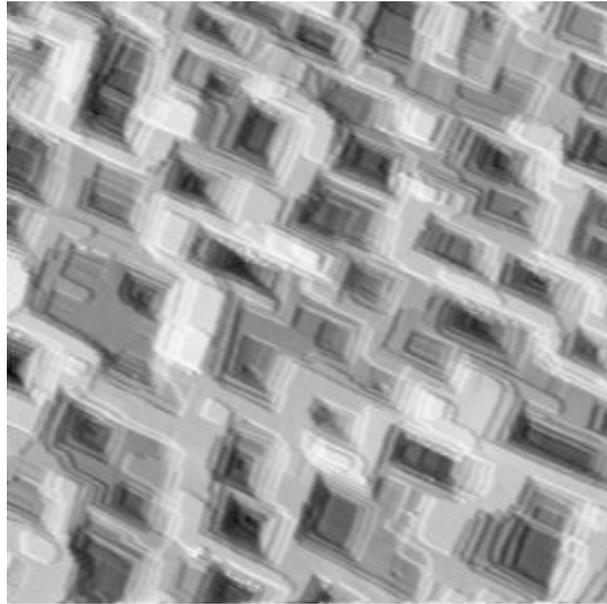


Figura 5.7: Superficie bombardeada sometida a un fuerte flujo iónico, aun recibiendo una dosis similar a la de la figura 5.6. Las diferencias con respecto a esta última son evidentes: generación de numerosos cráteres y superficie mucho más rugosa, entre otras. El papel principal que juega el aumento de flujo es el de acrecentar la probabilidad de generar una isla de vacantes dentro de otra ya existente.

cinética. Entre los factores de los que depende se encuentra, evidentemente, el flujo iónico. A altos flujos, mayor es el ritmo de formación de vacantes, y más alta es la probabilidad de que dos o más vacantes se encuentren entre sí dentro de una isla antes de aniquilarse en los escalones y crear un núcleo estable, apareciendo por lo tanto un nivel más.

5.6 Procesos de recuperación del daño

Tan importante como controlar la morfología de una superficie es conocer su estabilidad, o bien al contrario, su evolución temporal. A pequeña escala, la difusión atómica puede tener suficiente relevancia como para desestabilizar y hacer finalmente desaparecer una estructura nanométrica, incluso a una temperatura relativamente baja. Este puede ser el punto más importante a tener en cuenta cuando se evalúa la posible aplicación tecnológica de un dispositivo nanométrico.

Es evidente que la morfología generada por el bombardeo iónico, mostrada en la imagen 5.7 es de carácter metaestable, como lo demuestra el hecho de que tras ser la muestra calentada se recuperan las terrazas planas. Es interesante, en todo caso, estudiar su posible evolución en el tiempo y evaluar su estabilidad. Para ello hemos realizado observaciones de una misma zona a lo largo de varios días. Para eliminar el posible efecto que pudiera ejercer la punta del microscopio, es necesario alejarla de la superficie entre observación y observación. Es posible recuperar posteriormente la misma zona si la muestra no se aleja mucho de la punta.

En la figura 5.8 se muestran dos imágenes de la misma región de la superficie, con un

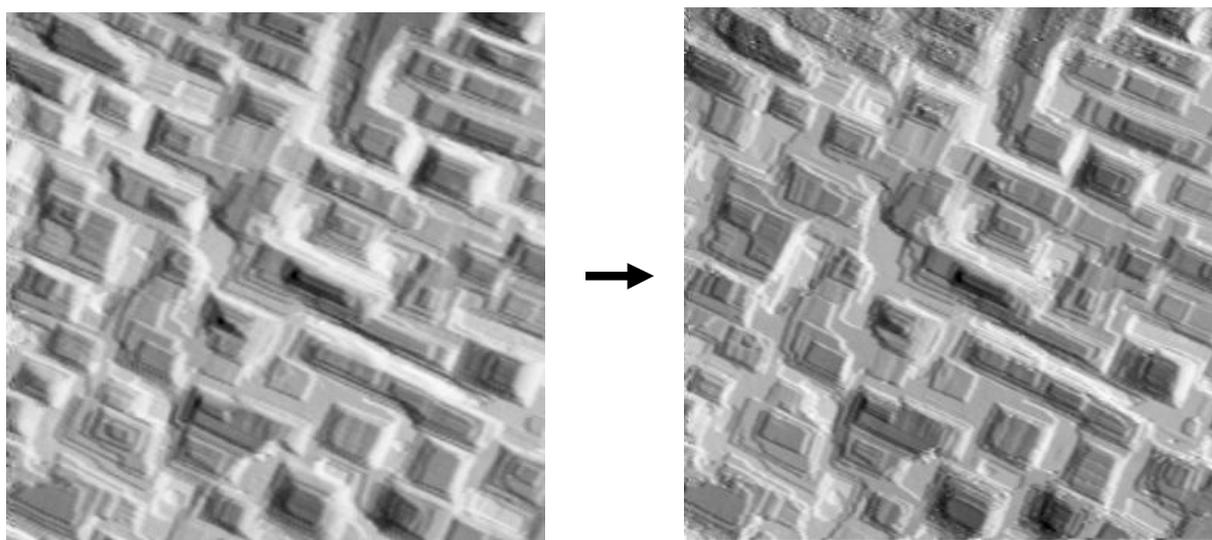


Figura 5.8: Dos imágenes de la misma zona de la superficie Au(001) con un intervalo de tiempo de dos días entre ellas, con la punta alejada para evitar la posible influencia de la misma. La superficie ha recibido una dosis equivalente a la de la imagen 5.7. No se distingue ningún cambio apreciable entre ellas, lo que indica que la morfología generada durante el bombardeo, es estable durante al menos el tiempo transcurrido entre las dos imágenes.

intervalo de dos días entre ellas. No se disciernen fácilmente cambios muy significativos, por lo que podemos afirmar que a temperatura ambiente la estructura de cráteres observada es estable durante periodos de al menos unos pocos días.

5.6.1 Influencia de la punta

La situación es bien distinta en el caso de que la punta se encuentre en régimen túnel, a una distancia de la superficie del orden de unos pocos angstroms y con una diferencia de potencial establecida entre ambos. En el experimento anterior la punta se encontraba suficientemente alejada de la superficie como para evitar una influencia en principio no deseada. Como contrapunto, también hemos realizado experimentos con la punta en régimen túnel, barriendo continuamente la superficie. Existen evidencias de la influencia que el campo eléctrico generado por la punta ejerce sobre la difusión en diferentes superficies. Una de ellas, aplicadas a nuestro propio sistema, es la aceleración de las reacciones y movimientos de las dislocaciones bidimensionales, descritas en la sección 4.2. Es natural esperar por lo tanto la observación de cambios significativos en la morfología de la superficie que nos encontramos estudiando en este momento.

Podemos ver (figura 5.9) el aspecto tan diferente que muestra la misma región de la superficie después de estar la punta barriendo por sus inmediaciones durante varias horas. Tras encontrarnos inicialmente en una zona con un aspecto similar al de las imágenes anteriores (múltiples niveles, cráteres rectangulares,...), vemos cómo al cabo de unas pocas horas la superficie muestra un aspecto completamente diferente. Muchos de los cráteres

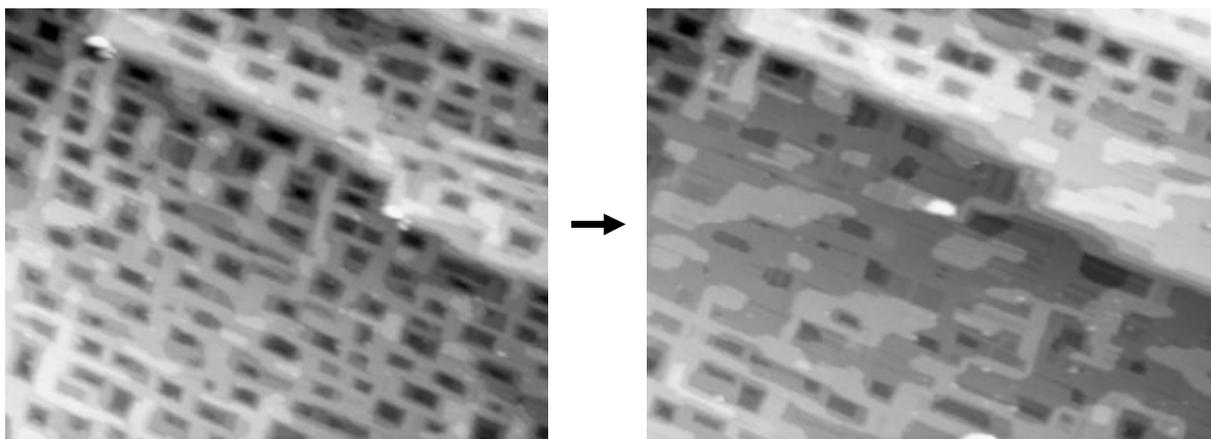


Figura 5.9: Secuencia de imágenes de una misma región, con un intervalo de tiempo de unas pocas horas entre ellas. La punta, durante todo ese tiempo, ha estado barriendo en esta región y en sus alrededores. En contraste con las imágenes de la figura 5.8, se observan cambios drásticos, que podemos resumir como una reducción del número de niveles expuestos. Lo que en principio era una superficie con profundos cráteres, acaba teniendo poco más tres niveles, con islas de adátomos que van perdiendo conexión entre ellas. Lo que bajo condiciones normales es estable durante al menos 48 horas (figura 5.8), tiende a desaparecer en pocas horas si la punta del microscopio se encuentra barriendo.

han desaparecido, y comienzan a aparecer pequeñas regiones planas, con la reconstrucción siguiendo una única dirección. La superficie ha sufrido profundos cambios, ejercidos por la punta del microscopio.

En la figura 5.10 se muestra la evolución de estos cambios a una escala menor, por lo que se pueden apreciar con más detalle. Se distingue entre todos la desaparición de los niveles extremos. Las islas de adátomos situadas en las partes más altas de la superficie tienden a empequeñecerse o incluso desaparecen, al igual que las islas de vacantes en el fondo de algunos cráteres. A la vez, también se distingue una evolución de la reconstrucción, que se extiende o aparece en zonas donde previamente no existía.

5.7 Conclusiones

Bajo dosis de bombardeo iónico del orden de 0.25 ML^+ , además del crecimiento de las islas de vacantes, observamos la proliferación de defectos alargados, también con carácter de dislocación bidimensional. Este tipo de defectos, además de *depresiones* y dislocaciones individuales, también aparecen durante experimentos de crecimiento de Au sobre Au(001). Demostramos así que, en general, las dislocaciones bidimensionales son defectos intrínsecos a la superficie Au(001), independientemente del proceso de generación.

Bajo dosis del orden de 0.5 ML^+ , identificamos dos nuevos tipos de defectos: dominios perpendiculares de la reconstrucción y regiones donde la misma ha desaparecido. Proponemos que su origen se encuentra en la reducción de la energía de línea de los escalones

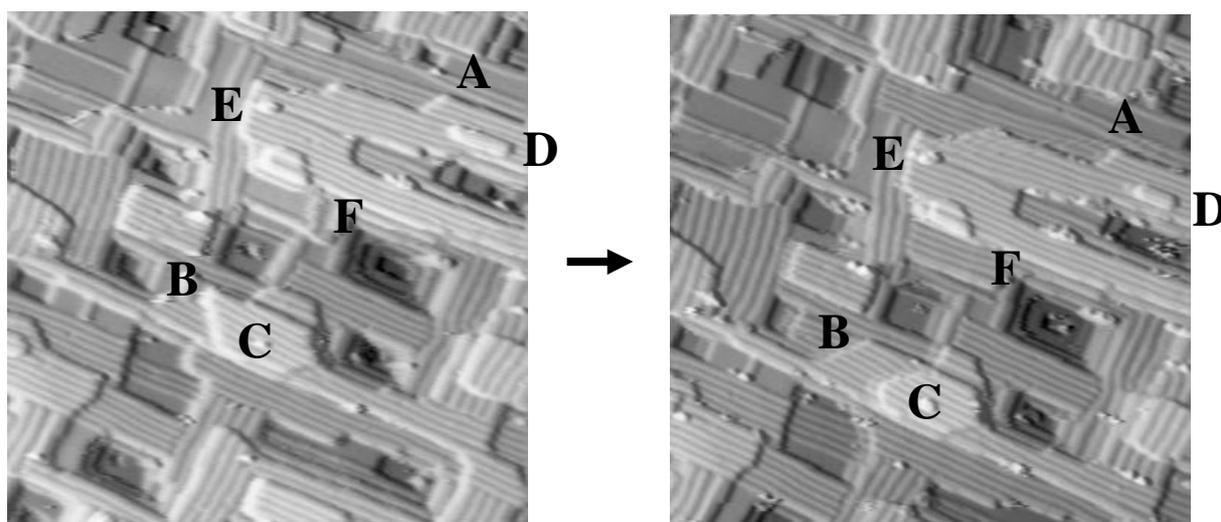


Figura 5.10: Detalle de algunos de los cambios morfológicos ocurridos en la superficie fuertemente bombardeada cuando la punta se encuentra barriendo (corresponde al mismo experimento de la figura anterior). Hay una diferencia de aproximadamente 1 hora entre las dos imágenes, y durante ese intervalo de tiempo se distinguen los procesos de recuperación del daño que mencionamos a continuación: una isla de vacantes desaparece a la izquierda de **A**, mientras que el tamaño de otra se reduce a la izquierda de **B**; dos islas de adátomos también se reducen en **C** y la izquierda de **D**; la reconstrucción crece sobre **E** y a la izquierda de **F**. Como vemos, estos cambios tienden a reducir el número de niveles expuestos y a recuperar una superficie sin defectos.

de las islas de vacantes. Observamos que el crecimiento de éstas les lleva a adquirir una forma proporcionalmente menos alargada, lo que implica que una creciente cantidad de átomos estén situados en escalones perpendiculares a la dirección de la reconstrucción. Estos escalones se encuentran facetados, al no coincidir con una dirección compacta de la última capa hexagonal, y su energía de línea es mayor que la de los escalones alineados con la reconstrucción. La reducción de este exceso de energía de línea (que equivale a eliminar los *kinks*), se puede conseguir mediante los dos tipos de transformación estructural que observamos (rotación y/o desaparición de la reconstrucción).

A dosis altas ($> 10 \text{ ML}^+$) tiene lugar la aparición de múltiples niveles, pues al aumentar el tamaño de las islas de vacantes se permite la nucleación de una nueva isla dentro de la primera. De esta forma también se explica que al incrementar el flujo iónico durante el bombardeo también aumente el número de niveles expuestos, ya que se reduce el camino de difusión de una vacante antes de unirse a otra (u otras) y formar un núcleo crítico estable. Demostramos que la estructura superficial generada a altas dosis y altos flujos (muy rugosa, repleta de profundos cráteres aproximadamente cuadrados) es estable a temperatura ambiente durante tiempos del orden de al menos dos días. Sin embargo, observamos que la punta del STM ejerce una profunda influencia sobre la difusión superficial, con la consiguiente desaparición de los niveles expuestos extremos (los más altos y los más profundos) y con otros cambios relativos a la reconstrucción. Finalmente, demostramos que a muy altas dosis y bajo muy altos flujos, se puede obtener una superficie nanoestructurada, con cráteres que forman una red con simetría cuadrada y orden a corto alcance.

Bibliografía

- [1] Carsten Busse, Henri Hansen, Udo Linke and Thomas Michely, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 326 (2000).
- [2] Matthias Kalff, George Comsa and Thomas Michely, *Surf. Sci.* **486**, 103 (2001).
- [3] Thomas Michely, Karl H. Besocke and George Comsa, *Surf. Sci. Lett.* **230**, L135 (1990).
- [4] S. Gauthier, Y. Samson, J.C. Girard, S. Rousset and J. Klein, *J. Vac. Sci. Technol B* **12**, 1754 (1994).
- [5] J.C. Girard, Y. Samson, S. Gauthier, S. Rousset, J. Klein, *Surf. Sci.* **302**, 73 (1994).

Parte II

Nanonindentación

Capítulo 6

Defectos alrededor de nanoindentaciones

En este capítulo realizamos experimentos de nanoindentación sobre la superficie Au(001), identificando los tipos de defectos generados durante las pruebas. Las indentaciones las llevamos a cabo con la misma punta del STM con el que posteriormente analizamos el daño provocado. Estudiamos en primer lugar la morfología de los cráteres, que poseen una simetría que refleja la de la superficie, así como la del material esparcido en sus alrededores, que suele tener la forma de terrazas escalonadas cuyo origen sugerimos que se encuentra en la emisión y deslizamiento de dislocaciones helicoidales. Posteriormente estudiamos la estructura y mecanismo de generación de otro tipo de defecto que aparece emitido a lo largo de las direcciones compactas del cristal a distancias de hasta cientos de angstroms desde el punto de nanoindentación. Proponemos que se trata de un semilazo de dislocación disociado emergente en la superficie, con carácter intersticial, que es emitido por desplazamiento plástico a lo largo de un sistema de deslizamiento principal. Comprobamos que simulaciones de dinámica molecular realizadas posteriormente en distintos sistemas reproducen fielmente tanto la estructura de la morfología como el mecanismo de generación que propusimos para este tipo de defectos.

6.1 Procedimiento experimental

Los experimentos de nanoindentación que presentamos en este capítulo también los hemos realizado dentro del sistema de ultra-alto vacío que ya describimos en el capítulo 2. Los procedimientos de limpieza de la muestra son los habituales, bombardeando la superficie con iones para arrancar las impurezas, calentando después para recuperar terrazas planas, y comprobando que el grado de limpieza es suficientemente alto mediante espectroscopía Auger o difracción de electrones lentos (LEED).

Las nanoindentaciones las hemos realizado con el propio microscopio de efecto túnel, introduciendo la punta en la superficie una distancia entre uno y varios nanómetros, dependiendo de la prueba¹. La mayor dureza del tungsteno sobre el oro asegura que, si el recorrido de penetración de la nanoindentación no es excesivamente largo, la punta no se estropea, y podemos así tomar imágenes del daño producido². Para que la punta penetre en el cristal desconectamos el sistema de retroalimentación (*feedback*), que de otro modo la mantiene a una distancia constante de la superficie. Establecemos una diferencia de potencial punta-muestra pequeña, del orden de 10 mV. Después acercamos la muestra hacia la punta reduciendo la longitud del piezoeléctrico externo, hasta que la corriente túnel sube y generalmente satura la lectura de corriente la electrónica de control, que admite un máximo de 100 nA. Esto indica que la punta ha entrado en contacto mecánico con la superficie y ha realizado la indentación. Seguidamente alejamos la muestra, para sacar la punta de ella, estirando esta vez el piezoeléctrico externo. Por lo general es necesario alejar la punta una distancia mayor que la que penetramos al inicio, lo que probablemente indica que se forma un cuello de oro entre la punta y la muestra en cuanto entran en contacto, que se estira durante el alejamiento hasta la ruptura, momento en el que la corriente túnel decae a cero. Entonces conectamos el circuito de retroalimentación y tomamos imágenes de la zona para analizar el daño producido.

6.2 Daño producido por la nanoindentación

Las características del daño generado dependen, naturalmente, del grado de penetración de la punta. Y en segundo lugar, de la forma de esta última. Aun así, debido a la complejidad del proceso y a la imposibilidad de reproducir exactamente las mismas condiciones experimentales entre una prueba y la siguiente, el daño generado por una indentación puede variar tanto en su grado como en su morfología con respecto al observado en la siguiente prueba. Pero comparten en todo caso una serie de características que observamos en la

¹Hemos comprobado que existen otras maneras de realizar modificaciones en la superficie, y más concretamente nanoindentaciones. Así, en ocasiones, una subida repentina de la tensión punta-muestra hasta varios voltios, o de la corriente túnel hasta varios amperios, o un cambio en la polaridad, pueden resultar en un leve choque de la punta contra la superficie. Pero por nuestra propia experiencia, son procesos más irreproducibles y cuya naturaleza es más difícil de discernir. Por ejemplo, en ocasiones, en vez de introducirse la punta en la superficie, se forma un agregado sobre la misma, producto, en algunos casos, de la difusión de adátomos hacia debajo de la punta, y en otros, de la expulsión de material fuera de la punta.

²Incluso hemos comprobado que en muchas ocasiones la calidad de la punta mejora tras la indentación, quizá porque se recubre de oro, se desprenden impurezas de ella, o se estabiliza de alguna manera que desconocemos.

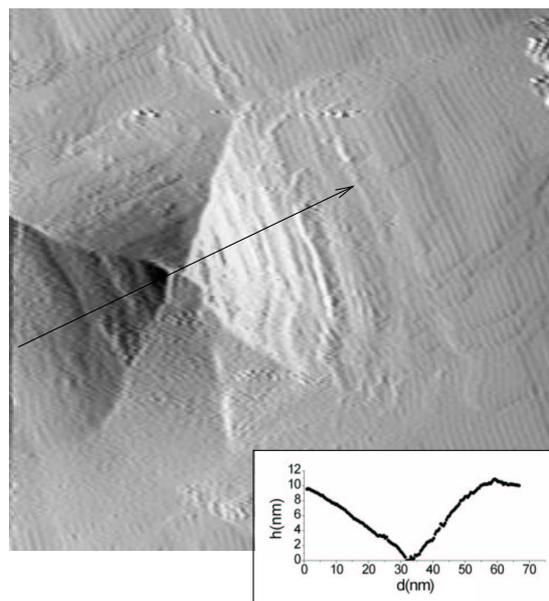


Figura 6.1: ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) Imagen del agujero producido en la superficie Au(001) por la punta del STM tras realizar una nanoindentación. Posee, tal y como muestra el perfil, una profundidad $h = 10 \text{ nm}$ y una anchura $d = 60 \text{ nm}$. Destaca en primer lugar la forma de pirámide invertida que posee, cuyos lados siguen las direcciones cristalográficas $\langle 110 \rangle$. Estas características son generales y no dependen de la punta, sino más bien de la simetría de la superficie. Las caras de la pirámide no son planos $\{111\}$. No se descarta, en todo caso, que existan facetas $\{111\}$ separadas por terrazas $\{001\}$. Esta imagen se encuentra parcialmente derivada para poder ver claramente la morfología del agujero.

mayoría de los casos, y que son:

1. La forma rectangular del punto de indentación, que sigue unas direcciones cristalográficas bien definidas.
2. El desalojo de material alrededor del punto de indentación, ya sea desordenadamente o en forma de terrazas, y que también se esparce preferentemente en unas direcciones dadas.
3. La existencia de lo que hemos denominado *taburetes*, que son defectos con carácter de dislocación que describiremos detalladamente en la siguiente sección.

En la imagen 6.1 podemos ver el aspecto típico que suele mostrar el punto donde se ha realizado una indentación. Por ser esta indentación que mostramos especialmente grande (en relación con otras que hemos realizado), distinguimos más claramente sus características. Sus lados siguen direcciones $\langle 110 \rangle$, que reflejan la orientación cristalina de la superficie. Tiene forma de pirámide invertida, aunque sus caras no son planos $\{111\}$, como podría pensarse en un principio. Éstas forman un ángulo con la superficie de entre 20° y 30° , lejos de los 55° que demostrarían que son caras $\{111\}$.

Es importante resaltar que la orientación de los lados del agujero donde se ha llevado a cabo la indentación está determinada por la simetría de la superficie, y no por la forma de la punta. En experimentos de microindentación, al contrario, la marca de la punta, que tiene un tamaño típico del orden de varias micras, refleja la forma de ésta. Por ello se puede decir en esos casos que la marca en la superficie es la *huella* de la punta. Pero en nuestro caso, el tamaño de las indentaciones que realizamos es suficientemente pequeño como para que la difusión superficial actúe rápidamente reestructurando la huella producida inicialmente hacia simetrías y orientaciones cristalográficas energéticamente más favorables.

Respecto al material desalojado por la punta, podemos ver en las figuras 6.2 el aspecto general que muestra. Distinguimos terrazas monoatómicas, así como lóbulos redondeados, estos últimos sin una geometría muy nítida. Parece que, aun a pesar del desorden que se observa, el material desalojado del punto de indentación sigue también las direcciones compactas $\langle 110 \rangle$.

6.2.1 Generación de terrazas alrededor de nanoindentaciones

En muchas ocasiones, y especialmente tras realizar nanoindentaciones relativamente grandes (de una anchura del orden de 1000 \AA), observamos la formación de terrazas muy amplias. Además de su extensión a lo largo de las direcciones compactas, se distingue también el cruce entre sus escalones y la superposición entre ellas. Estas terrazas se pueden en algún caso llegar a expandir “atravesando” grandes escalones (*step bunchings*) previamente existentes en la superficie. También observamos muchas veces la formación de escalones “diagonales”, que siguen direcciones $\langle 100 \rangle$. Por último, es muy destacable el hecho de que alguno de los escalones generados acaba en una dislocación con carácter helicoidal.

En la imagen superior de la figura 6.3 se reúnen las características que acabamos de mencionar: terrazas amplias y superpuestas que se propagan a través de *bunchings* de escalones, formación de escalones diagonales y generación de dislocaciones helicoidales. Es interesante percatarse de cómo la terraza más alejada formada a la izquierda del cráter

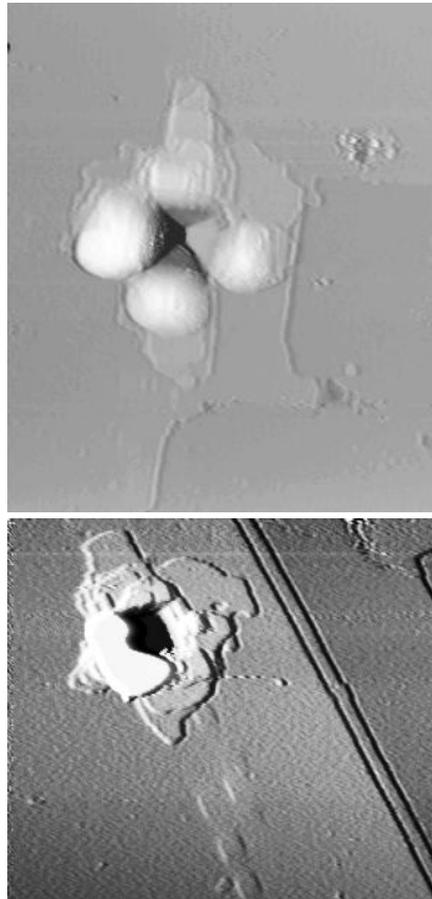


Figura 6.2: Imágenes de dos regiones en distintas zonas de la superficie donde se han realizado nanoindentaciones. Observamos el cráter y el material esparcido alrededor, ya sea en forma de terrazas o como lóbulos redondeados. Las imágenes se encuentran, al igual que la anterior, parcialmente derivadas para aumentar el contraste y facilitar la visualización. En la figura inferior, el contraste se ha ajustado para poder ver mejor las terrazas monoatómicas producidas, a costa de saturarlo en el fondo del cráter y en la parte más alta del material esparcido. En esta misma figura se puede distinguir, en la mitad inferior, una fila de defectos (*taburetes*), que describiremos con detalle más adelante.

no llega a cerrarse, pues termina abierta en dos dislocaciones con carácter helicoidal (a la izquierda de s y s'). Tras una posterior indentación, realizada en el mismo lugar que la anterior, una de las dos dislocaciones se desplaza hacia la izquierda, hasta cruzarse con otro escalón. La segunda dislocación permanece en cambio inalterada. Además, se generan multitud de nuevas terrazas.

Aunque desconocemos en detalle los mecanismos de generación de las terrazas, todas estas observaciones sugieren que se forman principalmente mediante la formación y deslizamiento de dislocaciones helicoidales. Así se entendería también la superposición de las terrazas y el cruce de los escalones, lo que difícilmente podría explicarse mediante un modelo de difusión superficial del material desalojado.

6.2.2 Evolución de la nanoindentación

Tanto el mismo punto donde tiene lugar la nanoindentación como los distintos defectos generados a su alrededor muestran durante el tiempo una evolución en su morfología. La primera evidencia es la forma piramidal y cristalográfica del cráter formado, que se puede explicar mediante una rápida difusión y reorganización para adquirir una estructura energéticamente más favorable. Este fenómeno tiene lugar tan pronto como la punta es extraída de la superficie. Pero también observamos otros procesos más lentos, que tienen lugar durante tiempos del orden de horas o días.

En la figura 6.4 mostramos el cambio de forma de un agujero generado tras una prueba. Evoluciona desde la pirámide habitual hacia un cráter con fondo plano. El intervalo entre las dos imágenes es de un día, a lo largo del cual la punta se mantuvo alejada de la región para minimizar en lo posible su influencia sobre la difusión. Por lo mostrado, la forma piramidal, que posee numerosos escalones, no es una estructura muy estable. Los perfiles a lo largo del fondo del agujero muestran que el volumen de éste se reduce ligeramente, lo que sugiere la entrada de adátomos externos.

También las terrazas generadas alrededor de la nanoindentación muestran cambios, tal y como se ve en la figura 6.5, donde ha transcurrido un tiempo de un día entre ambas imágenes. Pequeñas islas de vacantes y de adátomos acaban desapareciendo. Los escalones tienden a hacerse más rectilíneos, eliminando así *kinks*. Incluso los escalones diagonales adquieren formas más quebradas, para seguir direcciones compactas. La tendencia general más fácilmente perceptible es la de reducir la energía de línea de los escalones, ya sea eliminando *kinks* y/o reduciendo su longitud.

6.3 Observación de “taburetes”

En este apartado procederemos a describir e interpretar un nuevo tipo de defecto con carácter de dislocación que aparece a una distancia de hasta decenas de nanómetros del punto de indentación, y que mostraremos que es fruto de los primeros procesos de deformación plástica en la superficie. Ya los hemos mostrado, aunque de pasada, en alguna imagen anterior. En la figura 6.6 se muestra el aspecto de la superficie tras recibir dos nanoindentaciones en la parte superior de la imagen. En primer lugar distinguimos los puntos de indentación y el material desalojado alrededor de los mismos (cuyas morfologías se describieron en la sección anterior). Pero también observamos filas de un nuevo tipo de

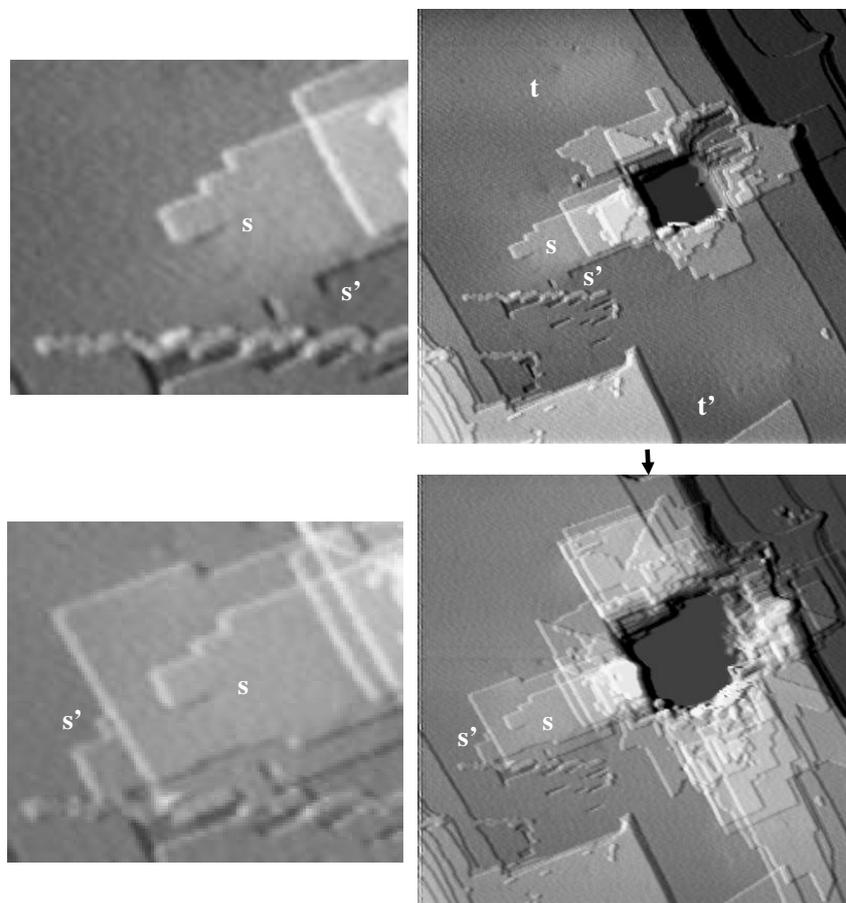


Figura 6.3: ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) En esta sucesión de imágenes observamos en primer lugar los defectos generados por una primera nanoindentación (imagen superior), y el daño agregado tras realizar una segunda prueba en el mismo lugar (imagen inferior). El contraste del fondo del cráter se encuentra saturado para realzar el resto de la imagen. En la figura superior observamos la formación, a la izquierda del cráter, de una terraza abierta, que finaliza en dos dislocaciones helicoidales s y s' . En las ampliaciones podemos distinguirlas en detalle. Tras realizar una segunda nanoindentación, una de las dislocaciones (s') se desliza hacia la izquierda hasta encontrarse con un escalón. La otra (s) permanece en cambio anclada. Estas y otras observaciones sugieren que la formación de las terrazas tiene lugar principalmente mediante la generación y movimiento de dislocaciones. Aunque los describiremos en la sección siguiente, mencionamos también la formación de dos *taburetes* t y t' .

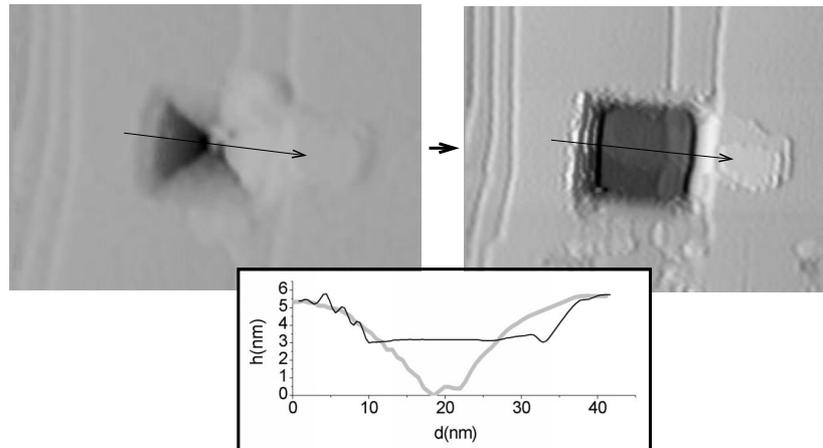


Figura 6.4: ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) Evolución, en el intervalo de un día, del fondo de un cráter producido por una nanoindentación. La punta se mantuvo durante ese tiempo alejada de la zona, para evitar su posible influencia. El contraste de las imágenes está ajustado a los niveles extremos de las mismas, por lo que en la primera imagen, que tiene mayor número de niveles, se distinguen peor los escalones monoatómicos. Las imágenes y los perfiles muestran cómo la forma del fondo del cráter evoluciona desde una pirámide (línea negra: imagen izquierda) hasta un agujero con fondo plano (línea gris: imagen derecha).

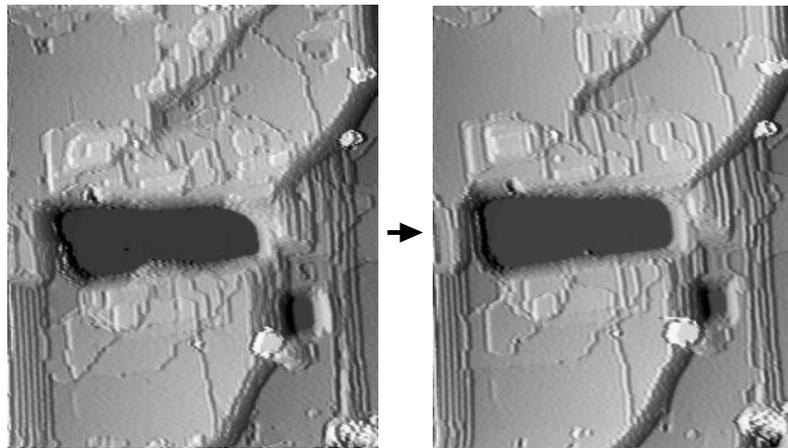


Figura 6.5: ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) Entre las dos imágenes ha transcurrido un intervalo de tiempo de un día. Se observa la evolución de algunos de los defectos generados alrededor de un punto de nanoindentación. En general tienden a desaparecer los defectos pequeños, los escalones adquieren direcciones más compactas, y las terrazas formas más rectilíneas y ordenadas.

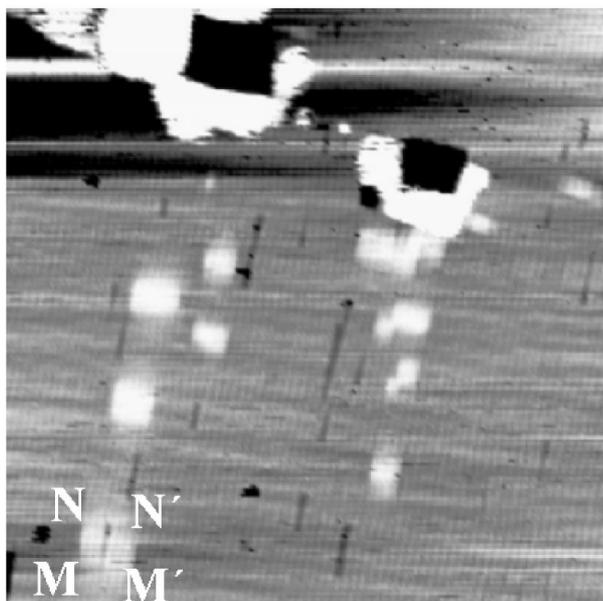


Figura 6.6: ($98 \times 98 \text{ nm}^2$) Imagen de dos nanoindentaciones. Se observan dos filas de *taburetes* que emergen de los puntos de nanoindentación en una dirección $\langle 110 \rangle$. Las letras alrededor de uno de ellos sirve para comparar sus orientaciones con imágenes y esquemas que mostraremos posteriormente.

defecto siguiendo una dirección compacta $\langle 110 \rangle$, que parecen tener su origen en el punto de indentación y se extienden hasta una distancia de varios cientos de angstroms. Esta distribución de dislocaciones recuerda, en una escala espacial reducida varios órdenes de magnitud, a los clásicos experimentos de microindentación en haluros alcalinos (LiF), donde las dislocaciones también se distribuyen en filas siguiendo direcciones cristalográficas (ver más adelante la figura 6.12).

En la figura 6.7 mostramos un detalle de este nuevo tipo de defectos. Con forma rectangular, se trata de una pequeña elevación en la superficie de tan sólo $0.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ cuyos lados siguen direcciones compactas $\langle 110 \rangle$. Es característico en este defecto (que de ahora en adelante denominaremos *taburete*) que los perfiles de dos de sus lados son abruptos mientras que el de los otros dos son suaves. Esto nos permite asignar una orientación relativa a los *taburetes* con respecto a la dirección de la reconstrucción. De hecho, tal y como mostramos en la figura 6.7, observamos tanto *taburetes* con sus lados abruptos paralelos a la dirección de la reconstrucción como perpendiculares a la misma. Pero una característica siempre es constante: son abruptos precisamente los lados cuyas direcciones se extienden hacia el punto de indentación, independientemente de que esta dirección sea la de la reconstrucción o la perpendicular a ella. Otra característica significativa es que en el caso de que los lados abruptos sean perpendiculares a las líneas de la reconstrucción, hay una discontinuidad o cambio de fase en las mismas cuando llegan al *taburete*. Esto se traduce en que, en total, existe una línea de la reconstrucción de menos en su interior que en su exterior.

Analizando los numerosos *taburetes* generados durante diferentes experimentos, se puede obtener su distribución de tamaños y formas. Aunque son siempre rectangulares (o

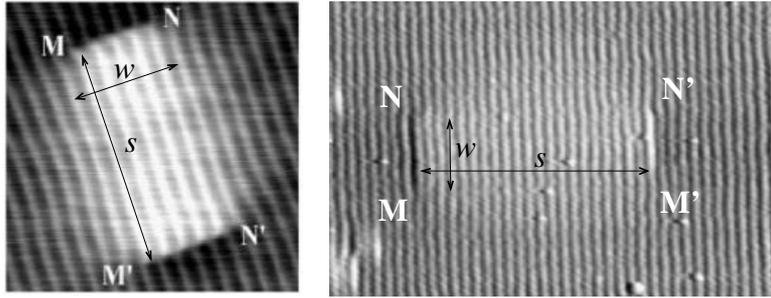


Figura 6.7: Detalles de dos *taburetes*. En el rectángulo que forman distinguimos dos lados abruptos, bien perfilados, separados por una distancia s , y dos lados suaves, graduales, separados por una anchura w . Los lados abruptos se extienden siempre en la dirección que lleva hacia el punto de nanoindentación (ver figura 6.6). En el caso de que los lados abruptos sean perpendiculares a las líneas de la reconstrucción, existe una línea de la misma de menos en el interior del *taburete*, además de un cambio de fase entre las líneas exteriores e interiores al mismo.

cuadrados), la proporción entre sus lados no es constante y depende del tamaño. En la figura 6.7 se da nombre a los lados del *taburete*. Hemos denominado s (*span*) a la distancia entre los lados abruptos y w (*width*) a la separación entre los lados suaves. Aunque detallaremos en el siguiente capítulo su distribución de formas, diremos por ahora que la anchura w crece con la extensión s hasta saturarse a un determinado valor para tamaños grandes.

Todas estas observaciones acerca del aspecto “externo” de los *taburetes* nos van a ayudar a resolver tanto su estructura “interna” (por debajo de la superficie) como su mecanismo de generación.

6.4 Estructura del “taburete”

Interpretamos la estructura del *taburete* como un semilazo de dislocación disociado. En el esquema se muestra la configuración propuesta de la red de dislocaciones asociada al defecto que vemos emerger en la superficie. La configuración total consta de cinco segmentos de dislocación y dos faltas de apilamiento intrínsecas. Cada falta de apilamiento está delimitada por dos dislocaciones parciales de tipo Shockley. A su vez, la intersección de las dos faltas de apilamiento es recorrida por otra dislocación parcial de tipo *stair-rod*. Este último tipo de dislocaciones provienen de la combinación de dos dislocaciones parciales de Shockley en distintos planos de deslizamiento [2].

Para una mejor comprensión de la configuración de dislocaciones concisamente descrita en el párrafo anterior, es preferible tomar como punto de partida el semilazo no disociado en forma de \mathbf{V} que aparece en el esquema, con dos puntos de emergencia en la superficie (M' y M) y cuyas líneas de dislocación siguen las direcciones indicadas. Como es bien sabido, una dislocación perfecta (con vector de Burgers igual a una distancia interatómica, $|\mathbf{b}| = a_o/\sqrt{2}$) en un metal *fcc* tiende a disociarse en dos dislocaciones parciales (cada una con $|\mathbf{b}| < a_o/\sqrt{2}$), dejando entre ambas una falta de apilamiento intrínseca contenida, claro está, en un plano $\{111\}$. Según la orientación considerada en el esquema, el vector

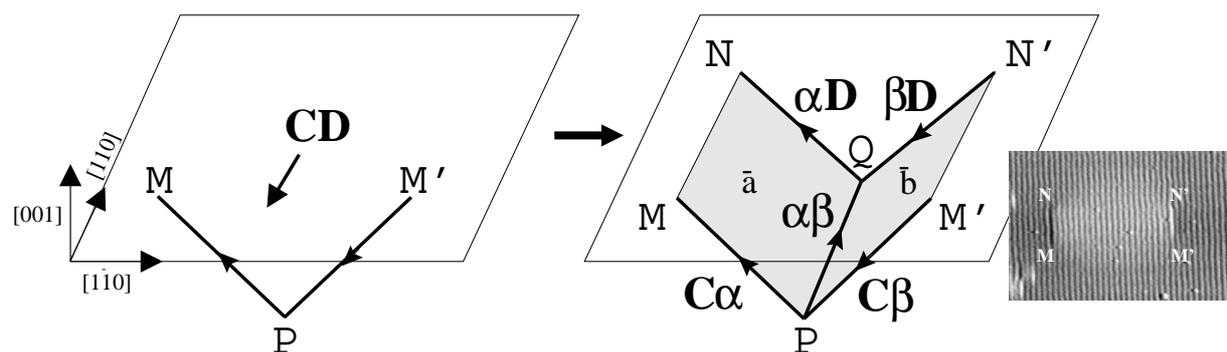


Figura 6.8: Esquema de la configuración de dislocaciones propuesta para un *taburete*. Para entenderlo, partimos de un lazo perfecto $M'PM$ emergente en la superficie (001) en los puntos M y M' y con vector de Burgers CD (izquierda). Este lazo se disocia de la siguiente manera (derecha): el segmento $M'P$ se disocia a lo largo del plano $\{1\bar{1}1\}$ (\bar{a}) en dos segmentos de dislocación parcial de Shockley ($M'P$ y $N'P$), mientras que el segmento PM se disocia a lo largo del plano $\{\bar{1}11\}$ (\bar{b}) en otros dos segmentos (PM y QN). Entre los dos pares de segmentos quedan, lógicamente, dos faltas de apilamiento, que mostramos sombreadas. También queda una dislocación tipo *stair-rod* en la intersección de ambos planos de las faltas de apilamiento (el segmento PQ). Mostramos una imagen de un *taburete* para facilitar la comprensión del esquema.

de Burgers de los dos segmentos que forman el semilazo de dislocación es CD . Cada uno de los dos segmentos se disociará en dos planos $\{111\}$ diferentes. Concretamente, el segmento $M'P$ se disociará en el plano b , y el segmento PM , en el plano a , de acuerdo con las siguientes reacciones, que se expresan tanto en la notación vectorial como en la de Thompson [2]:

- Disociación del segmento $M'P$ en el plano b :

$$CD \rightarrow C\beta + \beta D \quad (6.1)$$

$$\frac{a_o}{2} [\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow \frac{a_o}{6} [\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a_o}{6} [2\bar{1}\bar{1}]$$

- Disociación del segmento PM en el plano a :

$$CD \rightarrow C\alpha + \alpha D \quad (6.2)$$

$$\frac{a_o}{2} [\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow \frac{a_o}{6} [2\bar{1}1] + \frac{a_o}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$$

La colocación relativa de las dislocaciones parciales a ambos lados de la falta de apilamiento se ha realizado de acuerdo con el axioma 10.1 del libro de Hirth y Lothe [2], que describe la forma correcta de hacerlo para describir consistentemente una falta de apilamiento intrínseca. Esta regla coloca cada una de las dos dislocaciones parciales de Shockley a ambos lados de la falta de apilamiento, siendo la de la izquierda la dislocación cuyo vector de Burgers acaba en letra griega y a la derecha la dislocación cuyo vector de Burgers acaba en letra romana. Estas orientaciones se escogen *mirando* los planos de disociación {111} desde fuera del tetraedro de Thompson y con el sentido de las líneas de dislocación hacia arriba (ver figura).

Por último, y para completar la configuración propuesta de la red de dislocaciones, una de tipo *stair-rod* corre a lo largo del segmento intersección de las dos faltas de apilamiento, con vector de Burgers $\mathbf{b} = \alpha\beta = a_o/6[1\bar{1}0]$. Se puede observar que con la generación de la *stair-rod* se cumple la conservación del vector de Burgers en los dos nodos:

- Conservación del vector de Burgers en el nodo P:

$$C\beta = C\alpha + \alpha\beta \quad (6.3)$$

$$\frac{a_o}{6} [\bar{1}\bar{2}1] = \frac{a_o}{6} [\bar{2}\bar{1}1] + \frac{a_o}{6} [1\bar{1}0]$$

- Conservación del vector de Burgers en el nodo Q:

$$\alpha\beta + \beta D = \alpha D \quad (6.4)$$

$$\frac{a_o}{6} [1\bar{1}0] + \frac{a_o}{6} [\bar{2}\bar{1}\bar{1}] = \frac{a_o}{6} [\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$$

Así mismo queda asegurada la estabilidad de dicha dislocación *stair-rod* según el criterio de Frank, basado en que en primera aproximación la dependencia de la energía de una dislocación va como el módulo de su vector de Burgers ($E \sim \mathbf{b}^2$). Según este criterio, la disociación de una dislocación en dos puede tener lugar si se cumple la siguiente relación entre sus vectores de Burgers:

$$\mathbf{b}_1^2 > \mathbf{b}_2^2 + \mathbf{b}_3^2 \quad (6.5)$$

Y al contrario, dos dislocaciones pueden converger a una única si

$$\mathbf{b}_1^2 < \mathbf{b}_2^2 + \mathbf{b}_3^2 \quad (6.6)$$

que es el caso que queremos estudiar, concretamente el que tiene lugar en el nodo P del esquema. Invirtiendo el sentido de la línea de la dislocación parcial $C\alpha$ (lo que es

equivalente a invertir el vector de Burgers), vamos a analizar el balance energético de la reacción

$$\alpha\mathbf{C} + \mathbf{C}\beta \rightarrow \alpha\beta \quad (6.7)$$

$$\frac{a_o}{6} [21\bar{1}] + \frac{a_o}{6} [\bar{1}\bar{2}1] \rightarrow \frac{a_o}{6} [1\bar{1}0]$$

El vector de Burgers de la dislocación *stair-rod* $\alpha\beta$ es $\mathbf{b}_1 = a_o/6[1\bar{1}0]$, mientras que los de las parciales de Shockley $\alpha\mathbf{C}$ y $\mathbf{C}\beta$ son $\mathbf{b}_2 = a_o/6[21\bar{1}]$ y $\mathbf{b}_3 = a_o/6[\bar{1}\bar{2}1]$, respectivamente. Efectivamente se cumple la relación 6.6, pues $1/18 < 1/3$, por lo que el segmento de *stair-rod* es estable.

6.5 Naturaleza del “taburete”

Ya hemos interpretado el *taburete* como un semilazo disociado emergente en la superficie, pero hasta ahora no nos hemos preocupado por su naturaleza: ¿es un lazo de intersticiales o de vacantes? Toda la discusión llevada a cabo anteriormente es independiente de si el lazo es de un tipo u otro, pero ahora trataremos de averiguar su carácter en base a las observaciones experimentales realizadas. Esto también nos ayudará a conocer el origen o mecanismo de generación del defecto.

Para ello haremos uso de la amplificación que la capa hexagonal produce sobre los defectos que se encuentran bajo ella por un efecto similar al moiré, que aparece cuando se superponen dos planos atómicos con diferente parámetro de red. Esta técnica ha sido ampliamente usada para caracterizar materiales con técnicas de microscopía electrónica [3]. Nosotros utilizaremos un efecto similar para conocer la dirección de los semiplanos de las dislocaciones de la configuración estudiada y averiguar si el semilazo es de vacantes o de intersticiales. En nuestro caso vamos a aprovechar la superposición entre las filas atómicas del substrato cuadrado y las filas atómicas de la capa hexagonal con la misma dirección que las primeras. De las tres direcciones compactas que tiene la red hexagonal, sólo una de ellas coincide con una de las dos direcciones compactas del substrato cuadrado. Esa dirección es precisamente la de la reconstrucción. Obviamente no existe ninguna interferencia óptica en nuestro caso, pues más bien se trata de un acoplo estructural. Pero la analogía sirve para considerar las filas de la reconstrucción como el resultado de la interferencia “estructural” de ambos planos (cuadrado y hexagonal) sin perturbar, es decir, sin defectos. Es de suponer por lo tanto que un defecto en la capa cuadrada se pueda ver traducido en un defecto en la reconstrucción. Concretamente, una fila extra en la capa cuadrada cuya dirección sea la de la reconstrucción va a aparecer como una fila extra en ésta. Si, en cambio, la fila extra de la capa cuadrada no sigue la dirección de la reconstrucción, no aparecerá un efecto fácilmente detectable en las líneas de la reconstrucción. Además hay que tener en cuenta que la orientación de la fila extra de la reconstrucción depende de la relación entre las distancias entre las líneas atómicas de ambos planos [3]. Si la distancia entre las filas atómicas del plano es menor que entre las de la capa superior, el sentido del semiplano extra no se ve alterado. Pero, más bien al contrario, en nuestro caso disponemos de una

capa hexagonal cuyas filas atómicas se encuentran separadas entre sí una distancia menor que las filas del substrato cuadrado. Esto se traduce en que una fila atómica extra en el substrato cuadrado se ve como una fila extra en la reconstrucción, pero invertida en su dirección de “propagación”.

Tras realizar las nanoindentaciones, hemos distinguido *taburetes* extendiéndose sobre la superficie a lo largo de las dos posibles direcciones $\langle 110 \rangle$. Como ya mencionamos anteriormente, los lados abruptos de los *taburetes* se encuentran siempre orientados hacia el punto de indentación. Esto indica, fijándonos en las orientaciones relativas del lazo disociado respecto al punto de indentación, que el vector de Burgers total del lazo disociado puede ser paralelo o perpendicular a la dirección de la reconstrucción, o que el segmento de intersticiales (o vacantes) emergente en el substrato cuadrado puede estar perpendicular o paralelo a la reconstrucción, respectivamente. Este último caso podemos distinguirlo fácilmente, por lo discutido en el párrafo anterior. Efectivamente, todos los *taburetes* con vector de Burgers perpendicular a la reconstrucción, tienen una fila de esta última de menos en su interior. Ello indica que en el substrato tenemos una fila atómica de más, otorgando al lazo una naturaleza intersticial.

Resumiendo todo lo dicho, hemos discutido que la reconstrucción 5×20 de la superficie Au(001), por un efecto similar al moiré, hace fácilmente detectable una dislocación emergente en la capa inferior cuadrada cuando la dirección de la línea de la dislocación es paralela a la de la reconstrucción. Además, por la relación entre los parámetros de red de la capa cuadrada y la hexagonal (el de la cuadrada es mayor), se invierte el sentido de la dislocación. Todo ello nos permite determinar el carácter de lazo de intersticiales de los semilazos de dislocación, por mostrar éstos (en los casos en que es detectable) una línea de la reconstrucción de menos en su interior, que equivale a una línea atómica extra en el substrato, que a su vez indica que el lazo es de intersticiales.

6.5.1 Escalón asociado al “taburete”

Sabemos que una dislocación emergente en una superficie provoca un desplazamiento vertical en ésta si su vector de Burgers no es perpendicular a la normal de la superficie ($\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} \neq 0$). Tratándose la configuración propuesta para el *taburete* de un conjunto de dislocaciones emergentes en la superficie, podemos calcular cuál es su desplazamiento vertical o escalón asociado y compararlo con el dato experimental obtenido a partir de imágenes de microscopía túnel. Esta cantidad está definida como el producto escalar del vector de Burgers de la dislocación por la dirección normal de la superficie en la que emerge:

$$\Delta z = \mathbf{b} \cdot \mathbf{n} \quad (6.8)$$

Para conocer la orientación del escalón en la superficie (hacia qué lado *sube* o hacia qué lado *baja*) hemos de realizar además un circuito de Burgers alrededor del punto de emergencia. Para ello comenzamos y acabamos en el borde del escalón, girando alrededor del punto de emergencia en el sentido que nos indique el convenio escogido. En nuestro caso (convenio de Hirth and Lothe [2]) giramos en el sentido de las agujas del reloj cuando miramos en el sentido marcado por el vector $\boldsymbol{\xi}$ de la línea de la dislocación. El vector de Burgers se determina siguiendo el convenio \mathbf{SF}/RH [2], en el cual se construye inicialmente un circuito cerrado en el cristal perfecto. Este mismo circuito se traza en el cristal defectuoso rodeando la línea de dislocación, quedando éste, como es de suponer, abierto. El vector de Burgers es

precisamente el que une el principio con el final de este último circuito abierto en el cristal defectuoso. Cuando el circuito se realiza en una superficie alrededor de una dislocación emergente, el vector de Burgers nos informa del carácter ascendente o descendente del escalón. Como se ve en la figura, tras realizar el circuito abierto en el cristal defectuoso, comenzando y acabando en el borde del escalón, el vector de Burgers nos indica si a un lado del escalón nos encontramos más altos o más bajos que al otro lado.

Si aplicamos estas reglas a la estructura propuesta de semilazo disociado, hemos de hacerlo para los cuatro puntos de emergencia que tiene en la superficie, como esquematizamos en la figura 6.9. A la superficie emergen las dislocaciones con vectores de Burgers $\alpha\mathbf{D}$, $\beta\mathbf{D}$, $C\beta$ y $C\alpha$, cuyo producto escalar con la normal de la superficie ($\mathbf{n} = [001]$) es:

$$\begin{aligned}\alpha\mathbf{D} \cdot \mathbf{n} &= \frac{a_o}{6} [\bar{1}\bar{2}\bar{1}] \cdot [001] = -\frac{a_o}{6} \\ \beta\mathbf{D} \cdot \mathbf{n} &= \frac{a_o}{6} [\bar{2}\bar{1}\bar{1}] \cdot [001] = -\frac{a_o}{6} \\ C\beta \cdot \mathbf{n} &= \frac{a_o}{6} [\bar{1}\bar{2}1] \cdot [001] = \frac{a_o}{6} \\ C\alpha \cdot \mathbf{n} &= \frac{a_o}{6} [\bar{2}\bar{1}1] \cdot [001] = \frac{a_o}{6}\end{aligned}\quad (6.9)$$

donde $a_o/6 = 0.68 \text{ \AA}$. Los signos de los productos nos indican si los vectores de Burgers apuntan hacia fuera o dentro de la superficie. Los circuitos de Burgers realizados en cada caso aparecen en la figura, en los que se gira en el sentido de las agujas del reloj para las líneas de dislocación entrantes ($\beta\mathbf{D}$ y $C\beta$) y en el sentido contrario para las líneas emergentes ($\alpha\mathbf{D}$ y $C\alpha$). Los circuitos empiezan y acaban en el escalón, que equivale a la línea de emergencia del plano de la falta de apilamiento. Este requisito (empezar y acabar el circuito de Burgers en la falta de apilamiento) es necesario cuando se trata de dislocaciones parciales.

Nos podemos fijar como ejemplo en el circuito alrededor del punto de emergencia de la dislocación $\mathbf{b} = \alpha\mathbf{D}$. Comienza en la parte interna del *taburete* y acaba fuera de él. El producto escalar $\alpha\mathbf{D} \cdot \mathbf{n} = -a_o/6$ nos ofrece una cantidad negativa, que indica que al final del circuito (fuera del *taburete*) nos encontramos más bajos que al inicio del mismo (dentro del *taburete*). Esto indica que el *taburete* está elevado. La misma operación con las otras tres dislocaciones emergentes (ecuaciones 6.9) nos ofrece el mismo resultado: el modelo de dislocaciones que hemos ofrecido para el *taburete* ofrece una elevación relativa de la superficie de $\Delta z = 0.68 \text{ \AA}$. Esta cantidad es muy similar a la observada experimentalmente ($\Delta z = 0.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$).

6.5.2 Estructura de un lazo disociado de vacantes

Una vez que hemos obtenido evidencias experimentales de que los *taburetes* son lazos de intersticiales en base a su aspecto superficial, podemos contrastar ésta con la que debería tener un lazo de vacantes. De acuerdo con la discusión en un apartado anterior, la primera consecuencia sería que, en caso de que la dirección de los lados abruptos del lazo fuera perpendicular a la reconstrucción, observaríamos una fila de la reconstrucción extra dentro del *taburete* (al contrario que en el caso del lazo de intersticiales).

Respecto a la dirección del escalón asociado en la superficie, es necesario conocer previamente los vectores de Burgers de las cuatro dislocaciones parciales de Shockley emergentes

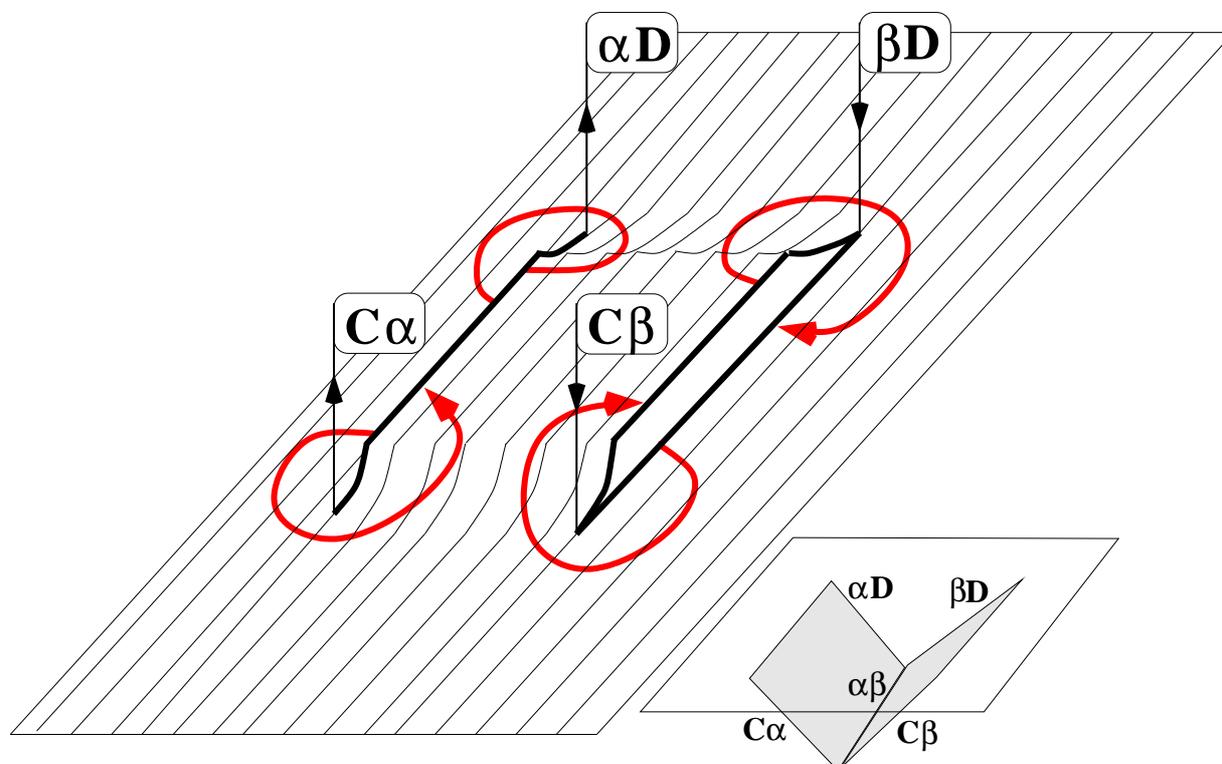


Figura 6.9: En esta figura se muestra la manera de comprobar que un lazo disociado de intersticiales da lugar a una elevación en la superficie. Las banderitas señalan los puntos de emergencia de las cuatro dislocaciones parciales de Shockley (cada una con su vector de Burgers correspondiente), y las flechas negras indican el sentido de las líneas de dislocación. Así, las parciales βD y $C\beta$ entran dentro del cristal y αD y $C\alpha$ emergen fuera de él. Abajo a la izquierda se muestra la configuración del lazo disociado, igual que el de la figura 6.8. Las trayectorias rojas indican el circuito de Burgers alrededor de cada punto de emergencia, siguiendo el sentido señalado por la flecha según el convenio por el cual se gira en el sentido de las agujas del reloj cuando se mira en la dirección de la línea de dislocación. Así, por ejemplo, en el circuito alrededor de $C\beta$, el producto escalar $C\beta \cdot \mathbf{n} = a_0/6$ es positivo, lo cual indica que tras completar dicho circuito, acabamos más altos que al principio. Como terminamos en el lado del escalón *sobre el taburete*, concluimos que éste está elevado. A la misma conclusión llegamos realizando el producto escalar sobre las otros tres puntos de emergencia (ver ecuaciones 6.9).

en la superficie. Supongamos un lazo de vacantes con $\mathbf{b} = DC$. Realizando de nuevo los circuitos de Burgers alrededor de cada punto de emergencia (de igual forma que hicimos en las ecuaciones 6.9) obtenemos las alturas relativas

$$\begin{aligned}\alpha C \cdot \mathbf{n} &= \frac{a_o}{6} [21\bar{1}] \cdot [001] = -\frac{a_o}{6} \\ \beta C \cdot \mathbf{n} &= \frac{a_o}{6} [12\bar{1}] \cdot [001] = -\frac{a_o}{6} \\ D\beta \cdot \mathbf{n} &= \frac{a_o}{6} [221] \cdot [001] = \frac{a_o}{6} \\ D\alpha \cdot \mathbf{n} &= \frac{a_o}{6} [121] \cdot [001] = \frac{a_o}{6}\end{aligned}\quad (6.10)$$

que nos indican que el lazo de vacantes, al igual que el de intersticiales, también resulta en una elevación de la superficie. Del desplazamiento vertical del *taburete* no podemos, por tanto, deducir su carácter de vacantes o intersticial.

La pregunta que puede surgir entonces es: ¿de qué depende que una dislocación disociada emergente en la superficie genere un escalón ascendente o descendente? Para despejar la duda podemos suponer, según aparece ilustrado en la figura 6.10, el caso más general, con una única dislocación con vector de Burgers total $\mathbf{b} = PQ$ paralelo a la superficie, y disociada en un plano $\{111\}$ cualquiera que aparece emergente en la superficie $\{001\}$ correspondiente. Denominamos (p) al plano en el que se disocia la dislocación (ver esquema), que lo hace de la forma

$$PQ \rightarrow P\pi + \pi Q \quad (6.11)$$

Como ya hemos hecho en ocasiones anteriores, se trata de calcular los productos escalares $\pi Q \cdot \mathbf{n}$ y $P\pi \cdot \mathbf{n}$, teniendo en cuenta el circuito de Burgers según el sentido de la línea de la dislocación, que suponemos, de forma arbitraria, que sale hacia la superficie. Partiendo de los cuatro posibles planos $\{111\}$, para cada uno de ellos disponemos de seis vectores de Burgers paralelos a la superficie. De esta manera incluimos la posibilidad de que el semiplano de la dislocación se extienda en un sentido o en otro, lo que equivale a cambiar PQ por QP ³. Fijando el plano de disociación de la dislocación y su vector de Burgers, el vector normal a la superficie en la que emerge es único. Se puede demostrar fácilmente, aplicando tal y como hemos hecho antes las reglas de emergencia a cada una de las posibles combinaciones de planos y vectores de Burgers, que en todos los casos $P\pi \cdot \mathbf{n} < 0$ y $\pi Q \cdot \mathbf{n} < 0$, por lo que el escalón generado por la dislocación disociada emergente tiene siempre el mismo signo. En la figura 6.10 se ilustra la situación resultante, mostrando que una dislocación disociada emergente en una superficie $\{001\}$ genera un escalón con una altura relativa de 0.68 Å, cuyo lado elevado se encuentra “por encima” de la dislocación disociada emergente.

6.6 Generación del “taburete”

El análisis de las múltiples imágenes obtenidas de *taburetes* tras realizar las pruebas de nanoindentación sugiere que su generación y propagación está causada por un desplazamiento plástico a lo largo de las direcciones compactas $\langle 110 \rangle$ de la superficie $\{001\}$. Así

³Esto equivale, en el caso de estar tratando con lazos de dislocación, de hablar de lazos de vacantes o de intersticiales

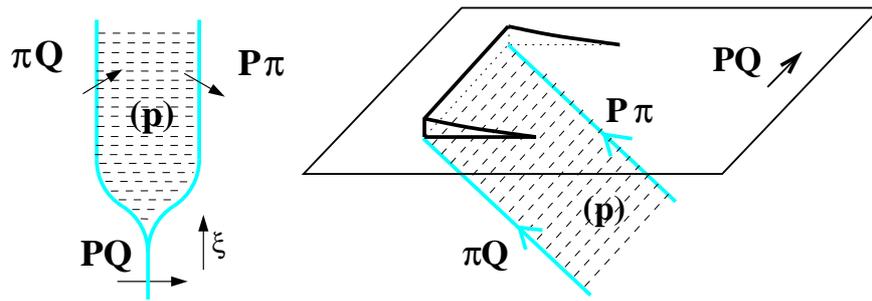


Figura 6.10: Esquema de una dislocación disociada genérica emergente en una superficie *fcc* (001). La dislocación, que en principio tiene vector de Burgers \mathbf{PQ} , se disocia a lo largo de un plano (p) en dos parciales de Shockley de la forma $\mathbf{PQ} \rightarrow \mathbf{P}\pi + \pi\mathbf{Q}$. Tal y como se discute en el texto y se esquematiza en esta figura, bajo cualquier combinación de planos y vectores de Burgers, ya tenga la dislocación carácter intersticial o de vacantes, se forma un escalón “elevado” sobre el plano de disociación.

parece sugerirlo la distribución de los defectos en filas, siguiendo siempre las direcciones $\langle 110 \rangle$ desde el punto de indentación. En este apartado proponemos un mecanismo de deformación plástica por el cual la deformación causada por la punta se traduce en tales defectos.

Al indentar sobre una superficie se desplaza material plásticamente por la carga que se ejerce sobre la misma. Esta deformación ha de adecuarse al particular sistema de deslizamiento existente en cada cristal. En los metales *fcc* el sistema principal de deslizamiento lo componen los planos $\{111\}$ y las direcciones $\langle 110 \rangle$, pues son quienes menor oposición ejercen hacia una deformación irreversible. El sistema de deslizamiento principal de un cristal es único, pero su distribución respecto a una superficie varía de una orientación a otra. Por lo tanto, antes de analizar la respuesta de una superficie frente a la deformación, es necesario conocer su orientación relativa respecto a la de los planos y direcciones de deslizamiento. Es la distribución espacial de éstos quienes rigen los mecanismos y la morfología de los defectos generados durante un proceso de deformación plástica. Esto explica las diferentes propiedades mecánicas de las superficies observadas para las distintas orientaciones [4]. Es decir, la superficie de un cristal posee unas propiedades mecánicas peculiares para cada orientación cristalina.

La punta del STM genera tensiones extremas que exceden el límite elástico mientras penetra en la superficie, lo que necesariamente se traduce en la nucleación y movimiento de dislocaciones. Expresado de otro modo, la punta desplaza material del punto de indentación que ha de ser “alojado” en otro lugar. Lo que más nos interesa en principio es indentificar los mecanismos o sistemas de deslizamiento que propaguen la deformación en direcciones paralelas a la superficie, pues es así como lo observamos experimentalmente. En la figura 6.11 se muestra cómo el radio finito de la punta hace que parte de esa tensión se pueda transmitir en una dirección paralela a la superficie, lo que se ve favorecido por la existencia de direcciones de deslizamiento $\langle 110 \rangle$ también paralelas a la superficie.

En la figura 6.11 se esquematiza la punta del STM penetrando en la superficie (001), donde se demuestra cómo dos planos secantes $\{111\}$ pueden formar un canal de flujo

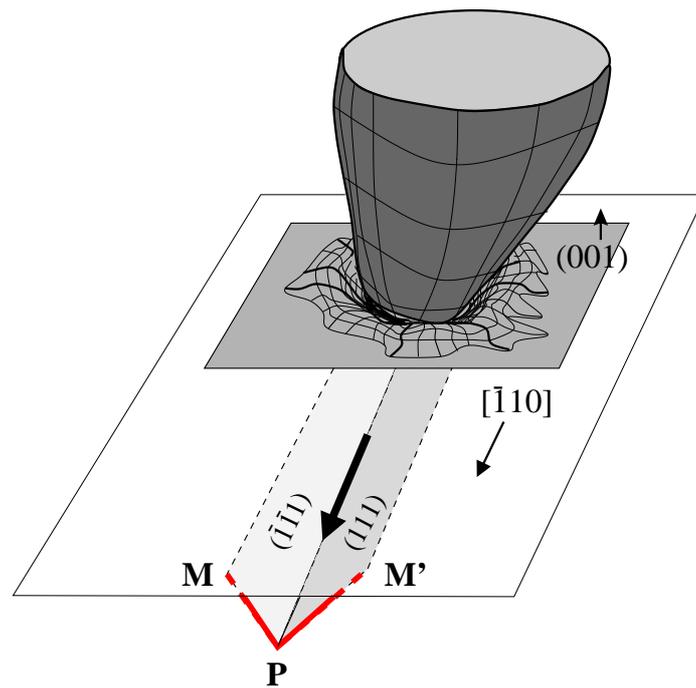


Figura 6.11: Esquema de la generación de un *taburete* mediante nanoindentación. La punta penetra en la superficie (001) en la dirección normal a ésta, pero debido a su radio finito, existe una componente de desplazamiento en la dirección paralela a la superficie. Este desplazamiento plástico, por la forma aproximadamente semiesférica de la punta, se canaliza entre los dos planos de deslizamiento {111} siguiendo una dirección [110], tal y como se indica en la figura. A una determinada distancia es creado un lazo de dislocación **MPM'**, que se disocia para dar lugar al *taburete*.

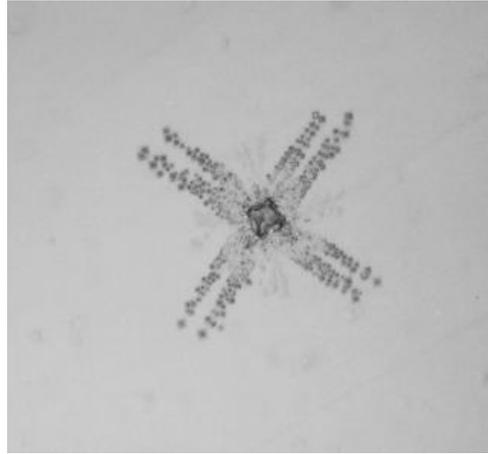


Figura 6.12: Imagen de microscopía óptica de la superficie LiF(001) tras realizar una microindentación y poner de manifiesto los puntos de emergencia de las dislocaciones tras mojar la muestra con agua oxigenada diluída. Tanto la distribución de los defectos como su estructura se asemejan notablemente al caso de los *taburetes* en Au(001). En el caso del LiF, las dislocaciones son también semilazos emergentes en la superficie. Cada extremo de un semilazo emerge en uno de las dos filas que forman un brazo. Cortesía de Miguel A. García-Tuñón y Agustina Asenjo.

plástico por el cual se puede desplazar el material desalojado del punto de indentación. En efecto, probablemente la forma más efectiva de desplazar el material desalojado por la punta sea deslizándolo entre los dos planos secantes $\{111\}$ a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$. De este modo, nucleará un lazo de intersticiales cada vez que el desplazamiento a lo largo de esta dirección sea una distancia interatómica. Este lazo (o semilazo, pues es emergente en la superficie), está compuesto por dos segmentos y tiene forma de \mathbf{V} con dos puntos de emergencia en la superficie por cada uno de los dos segmentos. Cada segmento se encuentra contenido en un plano $\{111\}$. El vector de Burgers de este semilazo perfecto es (siguiendo las orientaciones escogidas en la figura) $\mathbf{b} = a_0/2\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$, o \mathbf{CD} en la notación de Thompson. Este es precisamente el vector desplazamiento provocado por la punta. La disociación de cada uno de los segmentos en dos dislocaciones parciales de Shockley da lugar precisamente al *taburete* siguiendo las reacciones 6.1 y 6.2 discutidas en el apartado anterior.

Tanto la distribución de los defectos como su mecanismo de generación recuerda mucho a los experimentos de microindentación en haluros alcalinos, concretamente en LiF, que observamos en la imagen de microscopía óptica 6.12. Tras realizar una microindentación sobre la superficie LiF(001) y sumergir la muestra en agua oxigenada diluída para atacar químicamente y poder visualizar los puntos de emergencia de las dislocaciones generadas, se observan a éstas distribuidas en brazos siguiendo las direcciones $\langle 110 \rangle$. Vemos que cada brazo está constituido por dos filas, en las que emerge cada uno de los dos extremos de un semilazo de dislocación [5]. La analogía con nuestro caso es clara, aunque con la escala espacial reducida varios órdenes de magnitud.

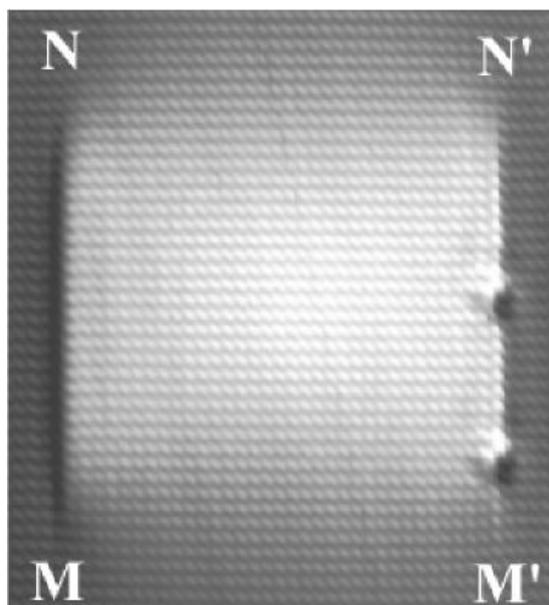


Figura 6.13: ($25 \times 25 \text{ nm}^2$) Imagen de un *taburete* en Ag(001), aparecido tras bombardear la superficie con iones de baja energía y calentarla posteriormente. A la derecha del mismo se observan dos impurezas, que parecen ancladas justamente en la línea de emergencia de la falta de apilamiento. Las letras (puntos de emergencia de las cuatro dislocaciones parciales de Shockley) sirven para identificar la orientación del *taburete* respecto a otras figuras. Con la resolución atómica con la que se ha obtenido esta imagen es posible contar una línea de átomos de más en el interior del defecto respecto a la región externa al mismo, lo que indica que existe un lazo de intersticiales bajo la superficie.

6.6.1 Generación de “taburetes” por bombardeo iónico y calentamiento

No es la nanoindentación el único mecanismo de generación de *taburetes*. También han sido observados tras bombardear masivamente (altas dosis) y calentar suavemente las superficies Au(001) y Ag(001). En la imagen se muestra un *taburete* con resolución atómica en Ag(001), en la que se encuentran señalados los puntos de emergencia de las cuatro dislocaciones parciales de Shockley. Existe una línea atómica de más en el interior del *taburete*, lo que ofrece una evidencia directa de que se trata de un lazo de intersticiales. Esto es algo que ya se discutió en la sección 6.5 para los *taburetes* generados por nanoindentación, donde se llegó a la misma conclusión acerca de la naturaleza intersticial del lazo. La interpretación para explicar la aparición de estos *taburetes* nos la puede ofrecer la teoría de generación de daño por bombardeo iónico discutida en el apartado 3.1.1. Ya estimamos entonces que entre los defectos creados por un ión incidente con una energía $E_o \approx 1 \text{ keV}$ se encuentran unos pocos átomos intersticiales situados hasta una profundidad máxima de 1 nm. Esta región, tras muy altas dosis, se encontrará probablemente enriquecida con intersticiales. La formación de un pequeño agregado estable y su posterior crecimiento por la incorporación de nuevos intersticiales (incorporación favorecida por la rápida difusión a altas temperaturas) puede dar lugar a un lazo de intersticiales. Si éste interseca la super-

ficie, tendremos la misma estructura de dislocaciones que la generada por nanoindentación ya discutida anteriormente en detalle.

6.6.2 Generación y estructura de “taburetes” mediante simulación

En colaboración con J. Zimmerman y J. Hamilton, de Sandia National Laboratories, California, se han realizado simulaciones atómicas de nanoindentación sobre la superficie Au(001). El objetivo es comprobar la estructura de las redes de dislocaciones formadas, analizar sus mecanismos de generación y comparar los resultados con los obtenidos experimentalmente así como con los modelos propuestos.

Las simulaciones se han realizado en una celda con condiciones periódicas de contorno laterales y con la superficie (001) libre. Las dimensiones del sistema han variado para los diferentes simulaciones, siendo de 20.4 nm×20.4 nm×12.5 nm hasta un total de 300.000 átomos para las simulaciones más grandes. El potencial interatómico usado ha sido el EAM (embedded atom method) [6]. La punta del nanoindentador (del STM en nuestro caso) ha sido modelada con un potencial repulsivo esférico del tipo

$$V(r) = A\theta(R - r)(R - r)^3 \quad (6.12)$$

donde A es una constante de fuerza, $\theta(R - r)$ es la función escalón, R es el radio del indentador y r es la distancia del átomo al centro del indentador. Para conocer el carácter de las dislocaciones generadas, a cada átomo se le ha asignado una cantidad, el vector de deslizamiento, definido como

$$\mathbf{s}_i = -\frac{1}{N_s} \sum_{j \neq i}^{N_{nn}} (\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ij}^0) \quad (6.13)$$

donde \mathbf{r}_{ij} y \mathbf{r}_{ij}^0 son los vectores que unen al átomo i con todos sus N_{nn} vecinos j en sus posiciones actuales (tras la indentación) y de referencia (antes de la indentación), respectivamente. N_{nn} es el número de vecinos que han sufrido desplazamiento. El módulo del vector de deslizamiento de un átomo $|\mathbf{s}_i|$ alrededor del punto de nanoindentación indica el vector de Burgers de la dislocación en la que se encuentra dicho átomo.

La simulación de la indentación que mostramos a continuación se ha realizado descendiendo la punta con un paso de 0.1 Å hasta una profundidad de 5.8 Å. Entre paso y paso las posiciones atómicas óptimas son recalculadas de forma cuasiestática, mediante un algoritmo de minimización de la energía potencial, para ir adaptando y deformando el sistema según la tensión aplicada. Una vista superior de la superficie Au(001) tras la indentación puede verse en la figura. Se aprecia el punto de indentación desde el que emergen dos *taburetes* siguiendo las direcciones compactas del cristal. Puede comprobarse la absoluta reproducibilidad del *taburete* “real” comprobando esta imagen simulada con la imagen experimental. También se reproduce la altura relativa del defecto, con 0.6 Å. Para analizar la configuración de dislocaciones generadas bajo la superficie usamos, como dijimos antes, el vector de deslizamiento \mathbf{s}_i . La distribución espacial de sus módulos aparece ilustrada en la figura, con una escala de colores adecuada. Los átomos verdes con $|\mathbf{s}_i| \sim \frac{a_0}{\sqrt{6}}$ son los átomos en una falta de apilamiento (a_0 es el parámetro de red del oro). Los átomos azules corresponden a valores del módulo del vector de deslizamiento entre la falta de apilamiento y cero, mientras que los amarillos tienen un módulo entre la falta de apilamiento y un

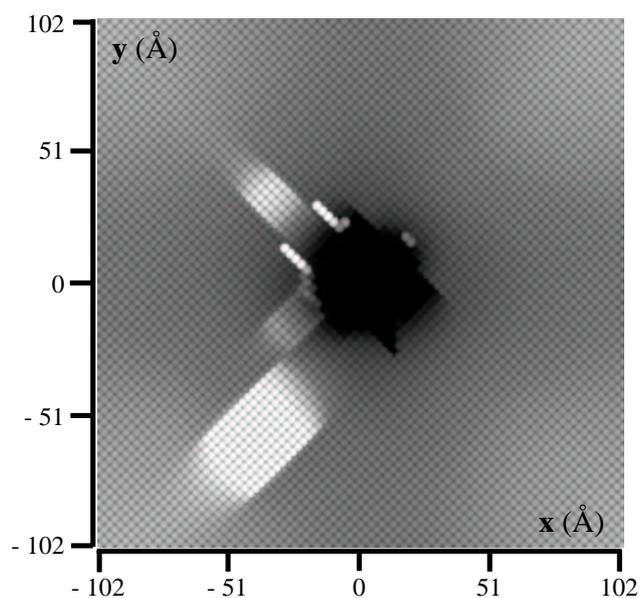


Figura 6.14: Vista superior, en escala de grises, de la superficie simulada Au(001) tras una nanoindentación. Las características de la simulación las mencionamos en el texto. Se observa en el centro de la imagen un agujero, que es el punto donde ha tenido lugar la nanoindentación. Y siguiendo las direcciones cristalográficas compactas, aparecen dos (incluso tres) estructuras rectangulares algo elevadas respecto al resto de la superficie. Comparando con las figuras experimentales con resolución atómica de un *taburete* (por ejemplo, la figura 6.13), es fácil darse cuenta de la absoluta similitud entre ambas.

vector completo de la red cristalina. Los átomos azules y amarillos se encuentran, por lo tanto, en el núcleo de una dislocación de Shockley. Por último, los átomos de color rojo se han desplazado de su posición original una distancia interatómica completa.

Con las indicaciones antes dadas, es fácil interpretar la imagen de los defectos debajo de la superficie mostrada en la figura. Sólo aparecen los átomos que se encuentran en alguna dislocación, es decir, aquellos con un vector de deslizamiento distinto de cero. Se observa un lazo disociado, con las dos dislocaciones parciales de Shockley y la falta de apilamiento en los planos $\{111\}$ entre ambas. En la intersección entre las dos faltas de apilamiento, se encuentra la dislocación de tipo *stair-rod*. Es interesante fijarse en las diferentes direcciones de las dislocaciones parciales a ambos lados de una falta de apilamiento. Siguen direcciones compactas $\langle 110 \rangle$, pero no son paralelas⁴. Entre el punto de indentación y el lazo disociado los átomos se han desplazado una distancia interatómica completa, encontrándose así en posiciones perfectas. Ello indica que el lazo, con vector de Burgers total igual a una distancia interatómica, ha pasado por ese punto durante su deslizamiento, impulsado por el campo de tensiones producido alrededor del indentador. De hecho, si se deja evolucionar el sistema en el tiempo, mediante dinámica molecular (recordemos que hasta ahora se la simulación se había realizado cuasiestáticamente, a temperatura cero), se observa el deslizamiento de toda la estructura a velocidad constante, alejándose del punto de indentación. Hay que señalar que los *taburetes* simulados se mantienen estables tras retirar la punta de la superficie, de acuerdo con los experimentos y al contrario que otros tipos de estructuras de dislocaciones que desaparecen o se retraen parcialmente al retirar la tensión que los genera [7].

Estas simulaciones han arrojado por lo tanto unos resultados que reproducen fielmente el modelo previamente propuesto para explicar la generación y estructura interna de los *taburetes* observados experimentalmente, por lo que estamos muy contentos.

6.7 Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado los defectos generados alrededor de una nanoindentación hecha con el mismo STM con el que posteriormente realizamos las observaciones. De los resultados obtenidos se concluye que el STM resulta un complemento muy útil para llevar a cabo este tipo de estudios. Aunque no cuenta en principio con la posibilidad de cuantificar la carga ejercida sobre la superficie, permite en cambio observar con gran resolución los defectos generados, obteniendo también información acerca de la interacción de los productos de la indentación con el entorno superficial.

De entre los defectos generados por una nanoindentación en Au(001), podemos distinguir tres tipos fundamentales: la propia huella o cráter producido por la punta, el material esparcido o creado alrededor, y unos nuevos tipos de defectos con forma rectangular y altura de 0.6 Å que aparecen alineados a lo largo de las direcciones compactas del cristal a distancias de hasta cientos de angstroms.

Del agujero producido por la punta destacamos que refleja la simetría de la superficie, pues tiene forma de pirámide invertido cuyos lados siguen direcciones compactas $\langle 110 \rangle$, independientemente de la morfología de la punta. Ello se debe a una rápida reorganización

⁴Las razones por las que las dislocaciones parciales a ambos lados de la falta de apilamiento pueden no ser paralelas serán discutidas con detalle en el apartado 7.3.

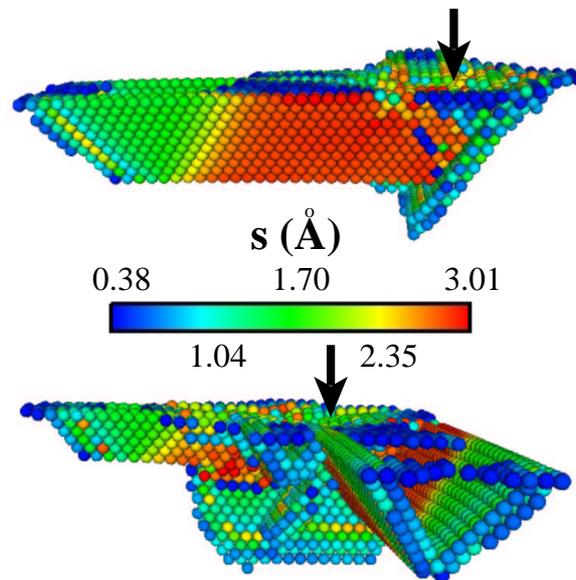


Figura 6.15: Estructura de dislocaciones por debajo de la superficie cuya vista superior mostramos en la figura 6.14. Se trata de dos vistas en perspectiva desde diferentes orientaciones. La flecha negra indica el punto y la dirección de la indentación (por lo que la normal a la superficie es entonces el vector opuesto a la flecha negra). La vista inferior se obtiene rotando la superior 90° en sentido contrario a las agujas del reloj alrededor del eje de la nanoindentación. Sólo aparecen los átomos desplazados de su posición original, y su color ha sido designado de acuerdo con el vector de deslizamiento, cuya escala de colores aparece en la figura. Así, los átomos rojos han deslizado un vector $\langle 110 \rangle$ completo. Los átomos verdes, en cambio, se encuentran en una falta de apilamiento, y los azules y los amarillos en una dislocación parcial de Shockley. Es fácil adivinar la estructura de un *taburete*, compuesto por dos faltas de apilamiento a lo largo de dos planos de deslizamiento, una *stair-rod* en la intersección entre ambos, y cuatro parciales de Shockley. Las simulaciones reproducen perfectamente la configuración que hemos propuesto, así como su mecanismo de generación.

del punto de indentación en cuanto la punta es retirada de la superficie. Otro tipo de difusión más lenta, con un tiempo característico de aproximadamente un día, se pone de manifiesto cuando observamos que el fondo del cráter tiende a aplanarse.

Respecto al material formado alrededor del punto de nanoindentación, observamos que suele tener la forma de terrazas monoatómicas que siguen direcciones cristalográficas. Ciertas observaciones en la morfología, comportamiento y evolución de estas terrazas y sus escalones nos permiten proponer que tienen su origen en la creación y deslizamiento de dislocaciones helicoidales.

Del último tipo de defecto analizado hemos propuesto que se trata de un semilazo de dislocación disociado con naturaleza intersticial emergente en la superficie, cuya estructura consiste en cuatro dislocaciones parciales de Shockley, separadas dos a dos por faltas de apilamiento. En la intersección entre estas últimas existe otra dislocación parcial de tipo *stair-rod*. Este tipo de defectos, que hemos denominado *taburetes*, se encuentran alineados a lo largo de las direcciones compactas del cristal. Tanto esta peculiar distribución como su estructura interna nos ha llevado a proponer que el mecanismo de producción de estos defectos se encuentra en el desplazamiento plástico a lo largo de un sistema principal de deslizamiento, por el que se emite un lazo de intersticiales en forma de \mathbf{V} que se disocia para dar lugar a la configuración propuesta anteriormente. Simulaciones de dinámica molecular llevadas a cabo con posterioridad en distintos sistemas han demostrado reproducir fielmente tanto la estructura como el mecanismo de generación propuesto.

Todas estas observaciones han permitido identificar por primera vez los mecanismos incipientes de deformación plástica generados por nanoindentación en la superficie Au(001), y probablemente pueden ser generalizados a otros sistemas *fcc* (001).

Bibliografía

- [1] J. de la Figuera, M. A. González, R. García-Martínez, J. M. Rojo, O. S. Hernán, A. L. Vázquez de Parga and R. Miranda, *Phys. Rev. B* **58**, 1169 (1998).
- [2] J.P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*, (Krieger, Malabar, FL, 1992).
- [3] P. B. Hirsch y col., *Electron microscopy of thin crystals*, pág. 372 y ss. (Butterworths, London, 1965).
- [4] J. D. Kiely and J. E. Houston, *Phys. Rev. B* **57** 12588 (1998).
- [5] J.J. Gilman and W.G, Johnston, en *Dislocations in Lithium Fluoride Crystals*.
- [6] S.M. Foiles and M.I. Baskes, and M.S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [7] C.L. Kelchner, S.J. Plimpton, and J.C. Hamilton, *Phys. Rev. B* **58**, 11085 (1998).

Capítulo 7

Interpretación del “taburete” mediante teoría de dislocaciones

En el capítulo precedente hemos logrado indentificar los defectos incipientes generados durante un proceso de nanoindentación en la superficie Au(001), centrándonos en especial en unos lazos de dislocación disociados emergentes en la superficie (y que hemos denominado “taburetes”). En este capítulo demostramos que es posible descubrir la estructura y estabilidad de tales configuraciones usando teoría clásica de dislocaciones en medios continuos e isótropos utilizando la aproximación de las dislocaciones imagen para tratar los efectos de la superficie libre. Ello nos ha permitido entender mejor su estabilidad y averiguar las posibles direcciones de las dislocaciones bajo la superficie. Equilibrando las fuerzas de interacción entre los distintos segmentos de la configuración hemos podido explicar la distribución de formas experimental que ofrecen los taburetes, así como obtener un valor para la densidad de energía de la falta de apilamiento en el oro. Todos estos resultados teóricos reproducen de forma satisfactoria las medidas experimentales, lo que muestra la validez de las aproximaciones utilizadas.

Hasta ahora hemos logrado describir de forma consistente la generación y estructura de unos defectos aparecidos en la superficie alrededor del punto de nanoindentación en una superficie *fcc* (001) (que hemos denominado *taburetes*), identificándolos como semilazos de dislocación disociados emergentes en la superficie. Para ello nos hemos basado en sencillos modelos geométricos y en ciertas reglas y comportamientos (disociación de una dislocación perfecta en dos parciales de Shockley, deslizamiento plástico a lo largo de los planos $\{111\}$, etc...) que sabemos que ofrecen las dislocaciones en los cristales *fcc*. Con todo ello hemos sido capaces de ofrecer un modelo sencillo para la estructura y las características más generales del defecto.

Ahora, en este capítulo, queremos estudiar con mayor detalle la configuración del *taburete*, para comprender su geometría y estabilidad. Hasta este momento desconocemos, por ejemplo, el por qué de la distribución de formas que ofrecen, o en qué direcciones concretas se extienden los distintos segmentos de dislocación. Para resolver estos problemas es necesario evaluar las interacciones de los distintos segmentos de dislocación que forman la configuración así como sus diferentes energías. No menos importante es tener en cuenta e incluir en el cálculo la influencia de la superficie. Usaremos teoría estándar de dislocaciones en medios isótropos. Demostraremos que se trata ésta de una aproximación para el tratamiento de las dislocaciones perfectamente válida para el caso que nos ocupa, pues ofrece unos resultados más que aceptables, al interpretar de forma correcta las observaciones experimentales. Comprobaremos que la introducción de un método para tratar las superficies es un ingrediente fundamental a la hora de estudiar correctamente dislocaciones cercanas a una superficie. Así mismo, analizando las interacciones y energías de los distintos segmentos, estudiaremos y explicaremos las posibles direcciones cristalográficas de los segmentos del semilazo disociado y la dependencia observada experimentalmente de la forma de los *taburetes* en función de su tamaño y obtendremos a partir de ahí un valor para la energía de la falta de apilamiento en el oro.

El interés del estudio que realizamos en este capítulo no sólo se limita a ayudarnos a conocer más a fondo las características de los *taburetes* y obtener un valor para la densidad de la energía de una falta de apilamiento intrínseca en el oro (γ_I). Esto ya tiene importancia de por sí, pues estos defectos (los *taburetes*) son al fin y al cabo los primeros productos de la deformación plástica de una superficie (algo por cierto bastante desconocido hasta el momento), y γ_I es una cantidad cuya medición no es sencilla y cuyo valor ha “fluctuado” a lo largo del tiempo. El estudio mostrado en este capítulo también tiene interés por comprobar la validez de los métodos teóricos usados, basados en elasticidad isótropa y en la construcción de dislocaciones imagen para tratar los efectos de la superficie. Como veremos, reproducen y explican bastante bien, hasta donde podemos comprobar, las observaciones experimentales. Es importante comprobar y recalcar que estas herramientas, de concepto y uso relativamente sencillo, pueden ser de gran ayuda a la hora de explicar correctamente configuraciones de dislocaciones cercanas a la superficie. Pueden ser también un buen complemento a las simulaciones de dinámica molecular que, como hemos visto, reproducen magníficamente la generación y estructura de los defectos.

Ya discutimos en algún otro momento el interés práctico existente en la relación entre las dislocaciones y las superficies. Éstas pueden ser lugares de fácil nucleación de las primeras, de aniquilación o de bloqueo, dependiendo del caso concreto [1]. Es de sobra sabido que existe una relación entre el estado de la superficie y las propiedades mecánicas del cristal. Aunque se ha intentado desde hace tiempo ofrecer explicaciones sobre las observa-

ciones experimentales [2], hoy en día todavía existe en general un gran desconocimiento al respecto.

Pero no son sólo las propiedades mecánicas de un cristal las que se pueden ver afectadas por la presencia de dislocaciones cercanas o emergentes en su superficie. También fenómenos de crecimiento, evaporación, catálisis u oxidación pueden verse influenciados por el estado de la superficie, y más concretamente, por la densidad y tipos de dislocaciones existentes en ella. Es por todo ello que cualquier aproximación teórica que, como la nuestra, explique aceptablemente el comportamiento y las características de las dislocaciones en las superficies, tiene interés.

7.1 Descripción general del método

La teoría de dislocaciones viene tratada generalmente desde la aproximación elástica en medios isótropos y continuos. Se introdujo inicialmente para interpretar ciertos comportamientos observados en las propiedades mecánicas de los cristales. Es una teoría que se encuentra suficientemente desarrollada en la actualidad como para explicar muchos de los procesos y fenómenos gobernados por las dislocaciones. Sus principales aproximaciones vienen dadas por su consideración del sólido como un medio continuo e isótropo. Ignora tanto el carácter atómico de la materia como la dependencia de las propiedades elásticas del sólido con la dirección cristalográfica considerada. A pesar de ello esta idealización ha funcionado aceptablemente en numerosos casos, siendo uno de ellos el que estamos tratando.

Existen diferentes fórmulas que expresan las cantidades necesarias para tratar adecuadamente el problema que nos afecta, como son, por ejemplo, la energía de una dislocación o el desplazamiento que ésta provoca en los átomos de alrededor. En los siguientes apartados se describen brevemente cada uno de los cálculos realizados.

7.1.1 Campo de tensiones producido por un segmento de dislocación

Los átomos de un cristal que contiene una dislocación se encuentran desplazados de sus posiciones de equilibrio. Una dislocación es por lo tanto una fuente de deformación y tensión interna en el cristal. Para distancias suficientemente alejadas del núcleo de la dislocación, estas deformaciones son pequeñas y el campo de tensión (σ_{ij}) generado puede obtenerse aplicando teoría isótropa de la elasticidad. Existen expresiones generales para que se pueden aplicar a los casos concretos que estemos tratando. En nuestro estudio hemos trabajado principalmente con segmentos de dislocación, cuyo campo de tensiones generados a su alrededor pueden obtenerse fácilmente a partir de las fórmulas existentes para tal efecto. Sus expresiones son largas pero directas y fácilmente programables.

Consideremos un segmento de dislocación con vector de Burgers \mathbf{b} a lo largo del eje Z , que se extiende entre los puntos z'_A y z'_B , tal y como se muestra en la figura. Queremos conocer el campo de tensiones σ_{ij} en un punto $\mathbf{r} = (x, y, z)$. \mathbf{R} es el vector que une un punto cualquiera z' del segmento de dislocación con \mathbf{r} , y es por lo tanto $R^2 = x^2 + y^2 + (z - z')^2$. El campo de tensiones en el punto \mathbf{r} se expresa de la forma

$$\sigma_{ij}(x, y, z) = \sigma_{ij}(x, y, z, z'_A) - \sigma_{ij}(x, y, z, z'_B) \quad (7.1)$$

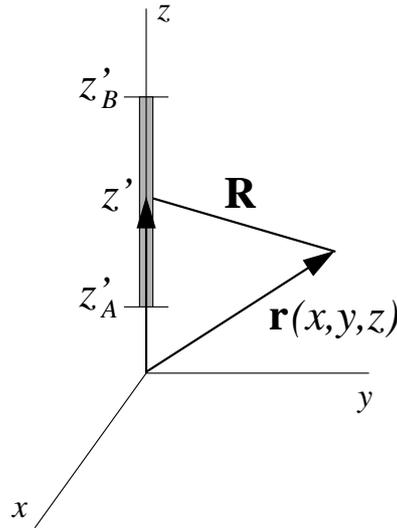


Figura 7.1: Sistema de coordenadas usado para evaluar el campo de tensiones en un punto r , generado por un segmento de dislocación situado a lo largo del eje z , entre los puntos z'_A y z'_B .

Cada uno de los componentes del tensor de tensiones $\sigma_{ij}(x, y, z, z')$ tiene la siguiente forma

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_0} &= b_x \frac{y}{R(R+\lambda)} \left[1 + \frac{x^2}{R^2} + \frac{x^2}{R(R+\lambda)} \right] + b_y \frac{x}{R(R+\lambda)} \left[1 - \frac{x^2}{R^2} - \frac{x^2}{R(R+\lambda)} \right] \\ \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_0} &= -b_x \frac{y}{R(R+\lambda)} \left[1 - \frac{y^2}{R^2} - \frac{y^2}{R(R+\lambda)} \right] - b_y \frac{x}{R(R+\lambda)} \left[1 + \frac{y^2}{R^2} + \frac{y^2}{R(R+\lambda)} \right] \\ \frac{\sigma_{zz}}{\sigma_0} &= b_x \left[\frac{2\nu y}{R(R+\lambda)} + \frac{y\lambda}{R^3} \right] + b_y \left[\frac{-2\nu x}{R(R+\lambda)} - \frac{x\lambda}{R^3} \right] \quad (7.2) \\ \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_0} &= -b_x \frac{x}{R(R+\lambda)} \left[1 - \frac{y^2}{R^2} - \frac{y^2}{R(R+\lambda)} \right] + b_y \frac{y}{R(R+\lambda)} \left[1 - \frac{x^2}{R^2} - \frac{x^2}{R(R+\lambda)} \right] \\ \frac{\sigma_{xz}}{\sigma_0} &= -b_x \frac{xy}{R^3} + b_y \left(-\frac{\nu}{R} + \frac{x^2}{R^3} \right) + b_z \frac{y(1-\nu)}{R(R+\lambda)} \\ \frac{\sigma_{yz}}{\sigma_0} &= b_x \left(\frac{\nu}{R} - \frac{y^2}{R^3} \right) + b_y \frac{xy}{R^3} - b_z \frac{x(1-\nu)}{R(R+\lambda)} \end{aligned}$$

donde $\sigma_0 = \mu/4\pi(1 - \nu)$ y $\lambda = z' - z$. Con estas expresiones, tras los correspondientes cambios de coordenadas, obtenemos los campos de tensión generados por un segmento de dislocación orientado en cualquier dirección. Ello nos servirá, como veremos más adelante, para calcular la fuerza ejercida por una dislocación sobre otra.

7.1.2 Autoenergía de un segmento de dislocación

Toda dislocación lleva asociada una energía elástica cuyo origen se encuentra en la deformación estructural que produce en el sólido. En general, la energía interna elástica dE_{el} de un elemento de volumen dV de un sólido deformado tiene la forma

$$dE_{el} = \frac{dV}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \quad (7.3)$$

donde σ_{ij} es el tensor de tensiones y ϵ_{ij} el tensor de deformación. Conocido pues estos últimos (relacionados a través de las constantes elásticas de la forma $\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl}$), podemos aplicar la expresión 7.3 para hallar la energía elástica de una dislocación. De nuevo, estamos principalmente interesados en los segmentos de dislocación, cuya energía elástica podemos evaluarla mediante la expresión general [3]

$$W = \frac{\mu}{4\pi} \left[(\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\xi})^2 + \frac{(\mathbf{b} \times \boldsymbol{\xi})^2}{1 - \nu} \right] L \ln \left(\frac{L}{e\rho} \right) \quad (7.4)$$

donde L es la longitud del segmento, e es el número de Euler, y $\rho \approx b/(2\alpha)$, donde α es un parámetro adimensional que depende de las características del núcleo de la dislocación, y por lo tanto de la naturaleza de la interacción entre los átomos del cristal. Formalmente, se considera el radio del núcleo de una dislocación como $r_o = b/\alpha$. Para el caso de un metal, se suele utilizar $\alpha = 1$, aunque como veremos más adelante este valor puede variar dependiendo del cristal en concreto y de la naturaleza de la dislocación.

7.1.3 Fuerzas entre dislocaciones

Para estudiar la estructura de equilibrio de un lazo de dislocación necesitaremos no sólo conocer la energía elástica de cada uno de los segmentos de la configuración, sino también las fuerzas ejercidas entre ellos y equilibrarlas para hallar la estructura más estable. Para ello haremos uso de la expresión general de Peach y Koehler:

$$d\mathbf{f} = \tilde{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{b} \times \boldsymbol{\xi} dl \quad (7.5)$$

que representa la fuerza elemental ejercida sobre un elemento de dislocación de longitud dl con vector de Burgers \mathbf{b} y dirección $\boldsymbol{\xi}$, situada en un punto donde el campo de tensiones viene descrito por el tensor $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$. Este campo de tensiones lo genera en nuestro caso el resto de los segmentos de la configuración, cuya expresión analítica ya mostramos en el apartado 7.1.1. El campo de tensiones existente en un punto dado del cristal es la suma de los campos de tensión generados por cada uno de los segmentos individuales de la configuración, según el Principio de Superposición [3]. Una vez que conocemos la distribución de la tensión a lo largo de un segmento de dislocación, la fuerza total ejercida sobre él se obtiene integrando numéricamente la expresión 7.5.

7.1.4 Efectos de superficie

El efecto de una superficie sobre una dislocación cercana puede ser muy importante y su tratamiento exacto suele resultar complicado. Existe una interacción entre ambas, que en general reduce la energía de la dislocación cuando se acerca a la superficie o adquiere una orientación concreta con respecto a esta última. Ello tiene, por cierto, consecuencias interesantes cuando se trata de evaluar la influencia de las superficies o interfases en las propiedades mecánicas de los sólidos. Tratándose de configuraciones de múltiples dislocaciones más o menos complejas, el problema de estudiar los efectos de una superficie puede ser tan laborioso que resulta ineludible acceder a alguna aproximación que nos ofrezca un camino para resolverlo.

El problema surge de la propia definición de superficie libre, para la que el tensor de tensiones tiene la forma

$$\sigma_{iz} = 0 \quad (7.6)$$

siendo z la dirección normal a la superficie. Por lo tanto, durante el desarrollo de un cálculo con dislocaciones, el campo de tensiones generado por una dislocación cercana a la superficie (o emergente en ella) ha de ser anulado de alguna manera para que se cumpla la condición anterior¹. En el caso más simple (una dislocación helicoidal paralela a la superficie) la introducción de una dislocación especular (también paralela a la superficie pero con dirección opuesta) resuelve el problema, pues anula las tensiones del tipo σ_{iz} en la superficie producidas por la dislocación real. Pero si, por ejemplo, la dislocación no es helicoidal, sino de borde, la resolución no es ni mucho menos tan sencilla como la simple construcción de una dislocación especular [1]. Ello muestra que el método de las imágenes no deja de ser una aproximación en la mayoría de los casos. Sin embargo, puede resultar que la dislocación imagen contribuya de forma dominante a anular el campo de tensiones en la superficie, y sea una primera aproximación aceptable. Esto es cierto principalmente cuando se trabaja considerando un modelo elástico isótropo, pues el error generado por la no inclusión de la anisotropía cristalina puede ser mayor que el producido por la simple introducción de la dislocación imagen.

El método de la construcción de la imagen es el que hemos seguido para tener en cuenta el efecto de la superficie sobre el lazo disociado. La dirección de la dislocación imagen tiene la forma

$$\xi' = -\xi + 2 \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \xi) \quad (7.7)$$

donde \mathbf{n} es el vector normal de la superficie. Así, construimos un segmento imagen por cada segmento real del *taburete*, que contribuye al campo de deformación y a la energía total del sistema. El signo de sus direcciones y sus vectores de Burgers se construyen de acuerdo con las reglas de conservación aludidas en el capítulo anterior.

7.2 Estabilidad del “taburete”

En esta sección estudiaremos la estabilidad del *taburete*, analizando las diferentes interacciones que tienen lugar entre los distintos segmentos de dislocación que lo componen más la

¹Es éste un tipo de problema de frontera que recuerda al caso de las cargas imagen en electromagnetismo.

falta de apilamiento. Explicaremos el por qué de la distribución de formas que observamos experimentalmente en los *taburetes*, y ofreceremos un valor para la densidad de energía de la falta de apilamiento.

Nosotros queremos estudiar cómo se lleva a cabo la disociación de un lazo perfecto en forma de \mathbf{V} para dar lugar al *taburete*, y cuál es la estructura de equilibrio de la configuración, pues es el caso que nos ocupa. Pero podemos, para introducirnos en el problema, tratar un ejemplo más sencillo, como es el de la disociación perfecta e infinita en dos dislocaciones parciales. Ya hemos mencionado en repetidas ocasiones que una dislocación perfecta en un metal *fcc* se puede desdoblar a lo largo de un plano $\{111\}$ en dos dislocaciones parciales de Shockley. El criterio de Frank (ecuación 6.5) asegura la estabilidad de la disociación, pues ésta es energéticamente favorable. Se puede comprobar además que las dislocaciones parciales se repelen. Este ejemplo previo puede además servirnos para comparar resultados, pues es de esperar que w en un *taburete* muy grande (con $s \gg w$) se acerque al valor de la separación de equilibrio de una dislocación parcial en el volumen, excepto por los efectos de la superficie (que por cierto, veremos que son importantes).

7.2.1 Disociación de una dislocación perfecta

Suponemos en principio una dislocación perfecta e infinita que se disocia en dos parciales de Shockley, también infinitas y paralelas, separadas por una distancia R , con vectores de Burgers \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 y con dirección de línea $\boldsymbol{\xi}$ (ver figura 7.2. Su energía de interacción por unidad de longitud tiene la forma [3]

$$\begin{aligned} \frac{W_{12}}{L} = & -\frac{\mu}{2\pi} (\mathbf{b}_1 \cdot \boldsymbol{\xi}) (\mathbf{b}_2 \cdot \boldsymbol{\xi}) \ln \left(\frac{R}{R_a} \right) - \\ & - \frac{\mu}{2\pi(1-\nu)} [(\mathbf{b}_1 \times \boldsymbol{\xi}) \cdot (\mathbf{b}_2 \times \boldsymbol{\xi})] \ln \left(\frac{R}{R_a} \right) - \\ & - \frac{\mu}{2\pi(1-\nu)R^2} [(\mathbf{b}_1 \times \boldsymbol{\xi}) \cdot \mathbf{R}] [(\mathbf{b}_2 \times \boldsymbol{\xi}) \cdot \mathbf{R}] \end{aligned} \quad (7.8)$$

Si se usan coordenadas polares con la primera dislocación en el origen, podemos comprobar que los dos primeros términos dependen únicamente de R y el último de θ . En el caso que nos ocupa, al estar limitado el desplazamiento de la segunda dislocación al plano de deslizamiento $\{111\}$, sólo nos interesa conocer la componente radial de la fuerza por unidad de longitud:

$$\frac{F_R}{L} = -\frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{W_{12}}{L} \right) = \frac{\mu}{2\pi R} \left[(\mathbf{b}_1 \cdot \boldsymbol{\xi}) (\mathbf{b}_2 \cdot \boldsymbol{\xi}) + \frac{1}{1-\nu} (\mathbf{b}_1 \times \boldsymbol{\xi}) \cdot (\mathbf{b}_2 \times \boldsymbol{\xi}) \right] \quad (7.9)$$

donde vemos que la fuerza de repulsión decae como $\sim R^{-1}$. Pero a la vez que las dislocaciones parciales se separan, también se crea una falta de apilamiento intrínseca entre ambas, que lleva asociada, naturalmente, una energía por unidad de área γ_I . En el caso de dos dislocaciones parciales infinitas y aisladas, éstas alcanzan una distancia de equilibrio cuando se igualan ambas fuerzas: la repulsiva que tiende a separarlas y la atractiva que pretende reducir la energía de la formación de la falta de apilamiento. $\gamma_I R$ es la energía de una falta de apilamiento intrínseca de anchura R por unidad de longitud. Por tanto, la

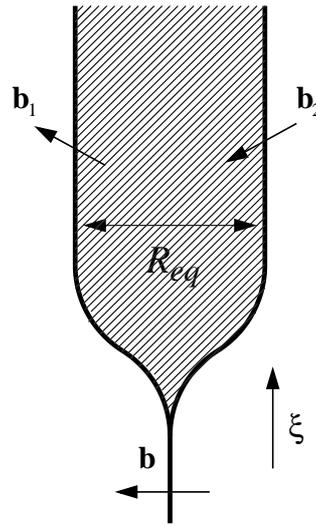


Figura 7.2: Esquema de la disociación de una dislocación perfecta con vector de Burgers \mathbf{b} en dos parciales de Shockley con vectores \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 y que siguen una dirección ξ . La región rayada entre estas dos últimas es la falta de apilamiento creada entre ellas. Llega a tener una anchura R_{eq} , fruto del equilibrio entre las fuerzas de repulsión de las dos dislocaciones parciales y la creciente energía de la falta de apilamiento según se separan las primeras.

fuerza por unidad de longitud con la que se atraen las dos parciales para reducir la energía de la falta de apilamiento será

$$-\frac{\partial(\gamma_I R)}{\partial R} = -\gamma_I \quad (7.10)$$

Se alcanza el equilibrio cuando

$$\frac{F_R}{L} = \gamma_I \quad (7.11)$$

Aplicando la fórmula anterior al caso de dos dislocaciones parciales de Shockley, teniendo en cuenta que $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = a_0/\sqrt{6}$ y que \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y ξ son coplanares, obtenemos la expresión para la anchura de equilibrio de una dislocación disociada:

$$R_{eq} = \frac{\mu a_0^2}{12\pi\gamma_I} \left[\cos\beta_1 \cos\beta_2 + \frac{1}{1-\nu} \sin\beta_1 \sin\beta_2 \right] \quad (7.12)$$

donde β_1 y β_2 son los ángulos que forman los vectores de Burgers con sus correspondientes líneas de dislocación.

7.2.2 Estructura de equilibrio del “taburete”

En el ejemplo anterior hemos visto cómo el equilibrio entre la fuerza repulsiva de dos dislocaciones parciales y la atractiva de la oposición al ensanchamiento de la falta de apilamiento creada entre ellas da lugar a una configuración estable. Pero el caso que realmente

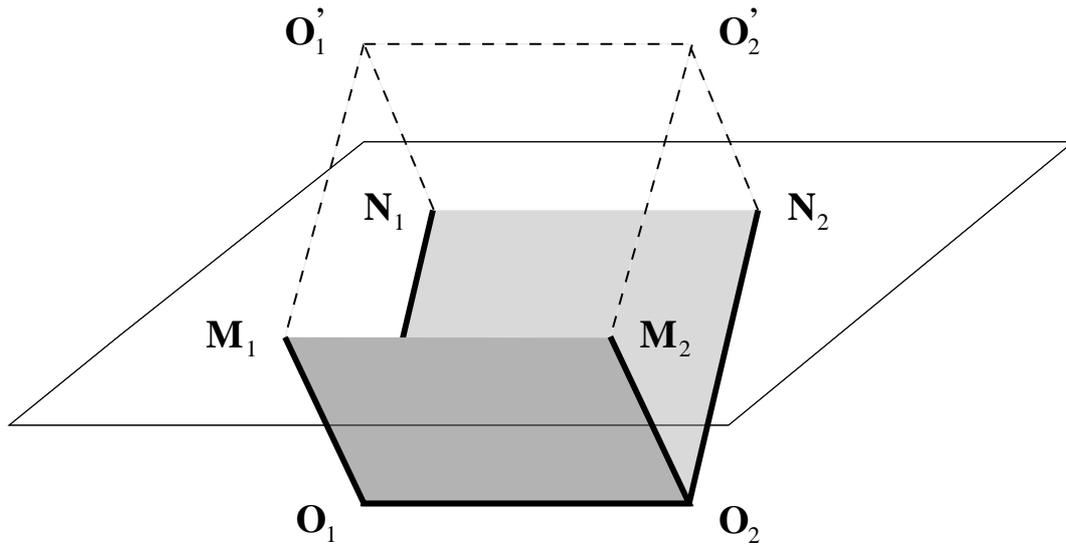


Figura 7.3: Esquema de la red de dislocaciones con la que se realizan los cálculos de estabilidad del *taburete*. Se muestran todas las dislocaciones y sus imágenes. Así, por ejemplo, el segmento O'_2N_2 es la imagen de la dislocación parcial de Shockley N_2O_2 . Las dos faltas de apilamiento aparecen sombreadas.

queremos tratar (disociación de un lazo perfecto en forma de \mathbf{V} emergente en la superficie) es más complicado que el que acabamos de mostrar. Ni las dislocaciones parciales son infinitamente largas ni la interacción con la dislocación vecina al otro lado de la falta de apilamiento es la única que experimentan. Más bien disponemos de un conjunto de varios segmentos de dislocación con múltiples interacciones (figura 7.3). Las distancias de equilibrio entre las dos parciales en el semilazo disociado (que determinará el tamaño y la forma del *taburete* observado en la superficie) vendrá dada por la interacción con el resto de los segmentos de la configuración más un término adicional asociado a la variación de la energía del segmento de *stair-rod* al modificar éste su longitud con el desdoblamiento de la dislocación. Habremos de tener en cuenta además la presencia de la superficie, para lo que procederemos con la correspondiente construcción de las dislocaciones imagen. Ya mencionamos anteriormente que con las imágenes de microscopía túnel de que disponemos desconocemos, al menos de forma directa, las direcciones que llevan los segmentos de dislocación por debajo de la superficie. Para simplificar el problema, suponemos que sólo son probables las direcciones compactas $\langle 110 \rangle$, ya que por argumentos de anisotropía cristalina, éstas deberían ser las direcciones de mínima energía [3]. En base a esto, pueden existir tres configuraciones diferentes, una en la que los segmentos a ambos lados de la falta de apilamiento son paralelos entre sí (configuración *paralela*), y otras dos en la que no son paralelos entre sí (configuración *no paralela*) (figura 7.5). Suponer una configuración u otra ofrece distintos resultados a la hora de calcular las interacciones entre los diferentes segmentos, como de hecho comprobaremos más adelante (además de que existen ciertas restricciones geométricas en uno de los casos *no-paralelos*). En un primer momento trabajaremos con la configuración *paralela*, para pasar más adelante a tratar el caso *no paralelo*.

Para estudiar la configuración de equilibrio del *taburete*, tomamos como punto de partida el lazo inicial perfecto en forma de \mathbf{V} emergente en la superficie $M_1O_1N_1$. Este lazo

perfecto se disocia en dos configuraciones, también con forma de \mathbf{V} , que denominamos $\mathbf{M}_1\mathbf{O}_1\mathbf{N}_1$ y $\mathbf{M}_2\mathbf{O}_2\mathbf{N}_2$, que se repelen entre sí. Entre ellas se extienden dos faltas de apilamiento y en la intersección entre éstas, una dislocación parcial de tipo *stair-rod*. En base a esta repulsión, las dos configuraciones deslizan a costa de aumentar la energía de la falta de apilamiento y del segmento de *stair-rod*, hasta que se llega a una distancia de equilibrio. La situación, podemos ver, es cualitativamente similar a la disociación en el volumen de una dislocación perfecta en dos parciales, que hemos estudiado anteriormente, aunque más compleja.

Es interesante recordar que la configuración propuesta para el *taburete* es simétrica a ambos lados del plano $\mathbf{O}_1\mathbf{O}_2\mathbf{O}'_1\mathbf{O}'_2$, y por lo tanto sólo será necesario hallar la posición de equilibrio de uno de sus dos lados. Además, nos podemos restringir al cálculo de la fuerza total repulsiva a lo largo de la dirección x , por ser ésta la dirección de deslizamiento de las dislocaciones (a lo largo de un plano $\{111\}$). Así, el problema se reduce a igualar la fuerza de repulsión total sobre uno de los segmentos (por ejemplo, el segmento $\mathbf{M}_2\mathbf{O}_2$) a la variación de la energía de la falta de apilamiento de ese lado más la mitad de la del segmento de la *stair-rod* (por estar compartido entre las dos mitades del *taburete*). Así podemos escribir

$$F_x = \frac{\partial W_{SF}}{\partial w} + \frac{1}{2} \frac{\partial W_{SR}}{\partial w} \quad (7.13)$$

donde F_x es la fuerza de interacción total ejercida sobre el segmento $\mathbf{M}_2\mathbf{O}_2$ por parte del resto de los segmentos de la configuración. W_{SF} es la energía de la falta de apilamiento, w su anchura medida en la superficie y W_{SR} la energía del segmento de *stair-rod*. Aplicando la ecuación 7.4 a este caso, sabiendo que es una dislocación de borde (con su vector de Burgers perpendicular a la línea de dislocación), tenemos

$$W_{SR}(w) = T(w)w \quad (7.14)$$

con

$$T(w) = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{w}{e\rho} \right) \quad (7.15)$$

Llegados a este punto, nos topamos con una indeterminación en el valor de ρ , que no está definido de manera precisa. Éste es un valor similar al radio del núcleo de la dislocación, cuyo valor preciso está determinado por las características del potencial interatómico y por la naturaleza de la dislocación. Depende de otro parámetro, α , de la forma $\rho = b/2\alpha$. Aunque anteriormente mencionamos que la estructura y energía del núcleo de una dislocación en un metal permite suponer que $\alpha = 1$, estimaciones más precisas [3] otorgan a esta constante el margen $\alpha = 0.5 - 2$, concretamente para el caso de una dislocación parcial en un metal. De esta manera, podemos suponer que ρ varía entre $\rho = b/4$ y $\rho = b$.

A la vista de esta indeterminación, optamos por considerar a $T(w)$ como un parámetro, en vez de como una función dependiente de la longitud w de la dislocación *stair-rod*. Ésta puede variar aproximadamente entre $w=10 \text{ \AA}$ y $w=70 \text{ \AA}$, dependiendo del tamaño del *taburete*. Con todos los valores posibles de ρ y w , T puede encontrarse, de forma aproximada, en el intervalo $T \approx 4 \times 10^{-6} - 1.6 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}$.

Si nos fijamos en la figura, podemos escribir $W_{SF} = \gamma_I w l \cos(\pi/6)$, con γ_I como la energía de la falta de apilamiento intrínseca por unidad de área. Entonces queda la expresión de la fuerza como

$$F_x = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_I l + \frac{T}{2} \quad (7.16)$$

Expresando la fuerza por unidad de longitud, queda

$$\frac{F_x}{l} - \frac{1}{l} \frac{T}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_I \quad (7.17)$$

El parámetro $T/2$, si expresamos la longitud l en angstroms, puede valer entre $T/2 = 200$ y $T/2 = 800$ erg/cm. Podemos incluso suponer un valor inferior $T = 0$, que equivale a ignorar el papel de la dislocación *stair-rod*.

Para calcular la fuerza total F_x ejercida sobre el segmento $\mathbf{M}_2\mathbf{O}_2$, hay que sumar las contribuciones de todos los demás segmentos que forman parte de la configuración completa, incluyendo los segmentos imagen, pues queremos incluir el efecto de la superficie libre. Esto implica que también las dislocaciones imagen entran en juego en el cómputo total de las interacciones. Así, es necesario calcular las fuerzas elásticas no sólo sobre el segmento $\mathbf{M}_2\mathbf{O}_2$, sino también sobre su imagen $\mathbf{O}'_2\mathbf{M}_2$. Podemos en principio ignorar la contribución de la *stair-rod* sobre la fuerza total, pues su vector de Burgers es pequeño y por lo tanto su contribución es baja en relación a la de los otros segmentos. Si llamamos f_x^{ij} a la fuerza de interacción por unidad de longitud en la dirección x de un segmento j sobre un segmento i , la fuerza total a lo largo de la dirección de deslizamiento sobre $\mathbf{O}'_2\mathbf{M}_2\mathbf{O}_2$ será:

$$F_x = \sum_{ij} f_x^{ij} \quad \text{con} \quad i = \mathbf{M}_2\mathbf{O}_2, \mathbf{O}'_2\mathbf{M}_2, \quad j = \mathbf{M}_1\mathbf{O}_1, \mathbf{M}_1\mathbf{O}'_1, \mathbf{N}_1\mathbf{O}_1, \mathbf{N}_1\mathbf{O}'_1 \quad (7.18)$$

El cálculo de cada una de estas fuerzas lo realizamos según hemos descrito en la sección 7.1. Integramos la expresión 7.5 a lo largo de la dirección de deslizamiento

$$f_x^{ij} = \frac{1}{l_i} \int [\tilde{\sigma}_j \mathbf{b}_i \times \boldsymbol{\xi}_i dl_i]_x \quad (7.19)$$

para lo cual es necesario conocer el valor del campo de tensiones $\tilde{\sigma}_j$ generado por el segmento j en cada uno de los puntos de los segmento i . Esta integral se realiza numéricamente, habiendo calculado previamente las correspondientes componentes del campo de tensiones con las expresiones 7.2.

Como constantes elásticas del oro usamos la constante o razón de Poisson $\nu = 0.40$ y el módulo de deslizamiento $\mu = 3.11 \times 10^{11}$ dyn·cm⁻². Realizaremos los cálculos de estabilidad del *taburete* en la sección 7.4, donde compararemos los resultados obtenidos con la distribución de formas que experimentalmente ofrecen los defectos. Pero antes creemos necesario justificar la posible existencia de dos distintas configuraciones de los *taburetes*, que pasamos a discutir en la sección siguiente, pues la interacción entre los segmentos del *taburete* depende, obviamente, de sus diferentes orientaciones.

En la figura 7.4 representamos, como ejemplo previo más sencillo, la fuerza total F_x en función de la anchura w para una longitud l fija. Obviamente, la fuerza de repulsión

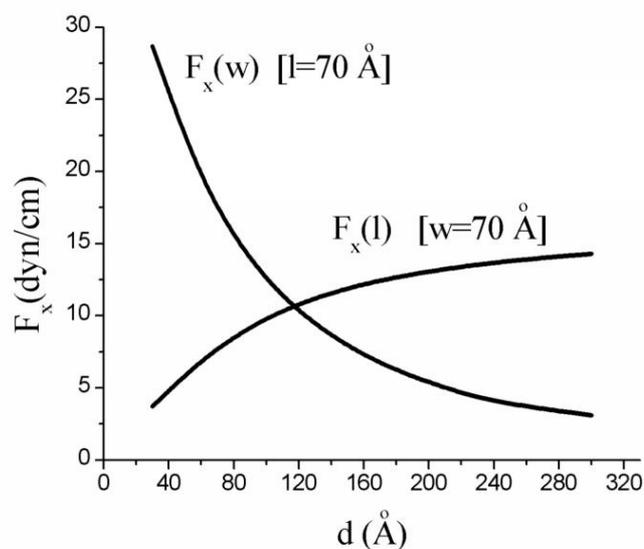


Figura 7.4: Fuerza de repulsión por unidad de longitud entre dos segmentos paralelos de dislocación parcial. Representamos tanto la fuerza en función de su separación para una longitud fija de los segmentos $l = 70 \text{ \AA}$ como la fuerza en función de su longitud para una separación fija entre ellos $w = 70 \text{ \AA}$.

disminuye con la anchura del *taburete*, pues la interacción es menor. También mostramos la fuerza de repulsión entre dos segmentos de dislocación parcial, paralelos, con longitud l separados una distancia w . Representamos tanto F_x en función de l para una anchura w fija, como F_x en función de w para una longitud l fija. Observamos cómo la fuerza de repulsión aumenta con la longitud de los segmentos, como es de esperar, al haber más recorrido de interacción entre ellos. También vemos cómo disminuye, obviamente, al separarlos entre sí.

7.3 Posibles direcciones de las dislocaciones parciales

Hasta el momento hemos considerado que las dislocaciones parciales a ambos lados de la falta de apilamiento en un *taburete* siguen direcciones $\langle 110 \rangle$ paralelas entre sí, y bajo esta configuración hemos realizado los primeros cálculos de estabilidad del *taburete* en el apartado anterior. Es cierto que, por razones energéticas, es de esperar que las dislocaciones sigan direcciones cristalográficas compactas $\langle 110 \rangle$ [3], para minimizar su energía de línea. Pero tal y como se esquematiza en la figura, a ambos lados de una falta de apilamiento las dislocaciones parciales pueden alinearse en dos posibles direcciones $\langle 110 \rangle$, que resulta en distintas configuraciones, y que llamamos configuraciones *paralela* y *no paralela*. Aunque en el apartado anterior, para investigar la estabilidad del *taburete* hemos supuesto en un primer momento la configuración *paralela*, es cierto que de las imágenes experimentales no podemos en principio obtener información como para poder diferenciarla de una posible configuración *no paralela*. Es importante valorar la posibilidad de que existan distintas geometrías para un *taburete*, pues la interacción entre los distintos segmentos depende en

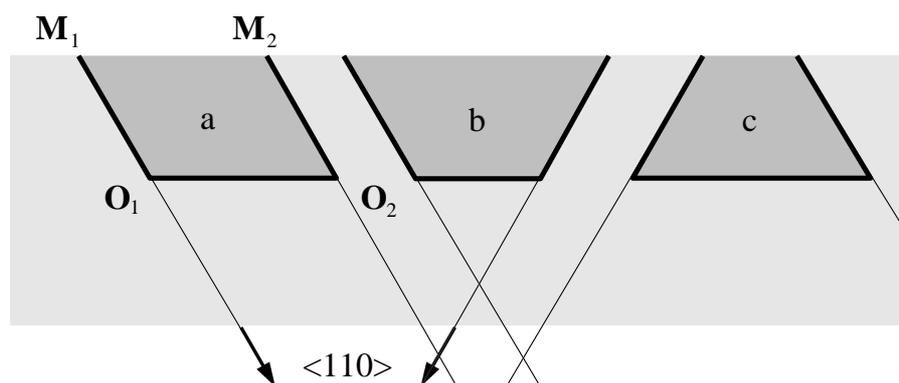


Figura 7.5: Posibles configuraciones del *taburete*, en función de las direcciones de las dislocaciones parciales. Se muestra una vista lateral de cada una de las tres posibilidades consideradas, que sólo incluyen direcciones $\langle 110 \rangle$ para las dislocaciones parciales, tal y como se señala en la figura. La primera posibilidad (a) es que ambas parciales sigan direcciones paralelas. En las configuraciones segunda y tercera siguen direcciones no paralelas, en un caso cerrándose hacia el interior (b), y en el otro abriéndose (c). Como orientación, se señalan en la configuración paralela (a) los puntos que rodean a la falta de apilamiento, siguiendo la misma notación de la figura 7.3.

parte de sus direcciones, y por lo tanto también la estabilidad de toda la configuración.

La configuración *no paralela* no es, en cualquier caso, consistente para cualquier tamaño de lazo. Para taburetes con una forma tal que $s > w$, sólo es geoméricamente aceptable la configuración *paralela*, pues de lo contrario las líneas de las dislocaciones parciales acabarían cruzándose a una profundidad de $d = 0.707s$ bajo la superficie. Aunque las dislocaciones parciales pueden juntarse en las llamadas constricciones (para cambiar a continuación de plano de deslizamiento, por ejemplo) no consideramos esa posibilidad por las razones apuntadas en el párrafo siguiente. En este trabajo proponemos las geometrías más simples, con cada uno de los segmentos de las dislocaciones parciales siguiendo siempre la misma dirección durante todo su recorrido, aún siendo conscientes de que los *taburetes* pueden en algún caso poseer en su interior una geometría más compleja.

A pesar de la inexistencia de datos experimentales que ofrezcan evidencias directas acerca de las posibles direcciones de los segmentos de dislocación, existe un elemento de comparación proveniente de las investigaciones realizadas con métodos de dinámica molecular (sección 6.6.2). Como ya discutimos, estas simulaciones reproducen fielmente la generación y movimiento del lazo de dislocación disociado tras una nanoindentación en la superficie Au(001), de acuerdo con nuestro modelo. Se observa que las parciales a ambos lados de una falta de apilamiento se encuentran en la configuración *no-paralela*, formando un ángulo de 60° . Este hecho sugiere fuertemente que los lazos más pequeños (con $s < w$) pueden encontrarse en esta configuración. Existen varias razones que justifican por qué las dislocaciones parciales no son paralelas entre sí, que pasamos a discutir a continuación.

El sistema modelo que vamos a estudiar es el que se muestra en la figura 7.6, con una de las dislocaciones parciales que puede pivotar un ángulo α sobre su punto de emergencia en la superficie, a lo largo del plano de la falta de apilamiento. En la figura se muestra cómo con

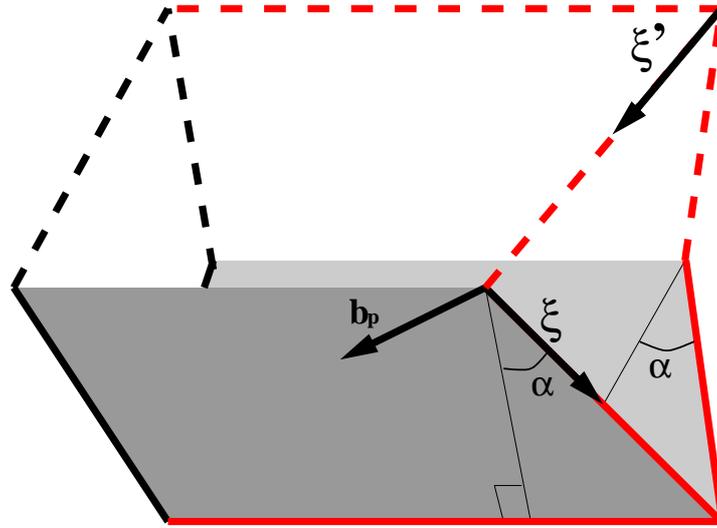


Figura 7.6: Geometría del *taburete* en función del ángulo de giro α de una de las dislocaciones parciales. Se muestran todos los segmentos de dislocación que forman parte de la configuración, incluidas las imágenes, que mostramos en trazo discontinuo. En color rojo se mostramos los segmentos cuya orientación y/o longitud cambian en función de α . Como el ángulo entre el vector de Burgers \mathbf{b}_P y el vector ξ dependen de α , en función de este valor cambiará la energía de este segmento. También el área de las faltas de apilamiento (representadas en gris) y la longitud de la *stair-rod* y su imagen varían con α .

la rotación de este segmento también cambia, lógicamente, la orientación del otro segmento en el otro lado del *taburete*, así como los segmentos imagen y el área total de las dos faltas de apilamiento. A efectos del cálculo del campo de tensiones en un medio material, las dislocaciones imagen cuentan con su contribución a dicho campo como si realmente existieran. Como la autoenergía de una dislocación proviene de la deformación elástica que produce en el cristal, y las dislocaciones imagen *realmente* generan una deformación, contamos con ellas a la hora de computar las autoenergías de los segmentos del *taburete* en función del ángulo α . Dependiendo de dicho ángulo cambia la autoenergía asociada a los elementos de la configuración que evaluamos a continuación:

1. Energías de las dislocaciones *stair-rod* (real e imagen)

La longitud de la dislocación *stair-rod* varía con el ángulo α de la forma

$$L_{SR} = w + \frac{l}{2} (\sqrt{3} \tan \alpha - 1) \quad (7.20)$$

con lo que también cambiará su energía. Para ello aplicamos la fórmula 7.4 para calcular la energía de un segmento de dislocación. Por ser la *stair-rod* una dislocación puramente de borde (con $\beta = \pi/2$), su energía será

$$W_{SR}(\alpha) = \frac{\mu b_{SR}^2}{4\pi(1-\nu)} L_{SR}(\alpha) \ln \left(\frac{L_{SR}(\alpha)}{e\rho} \right) \quad (7.21)$$

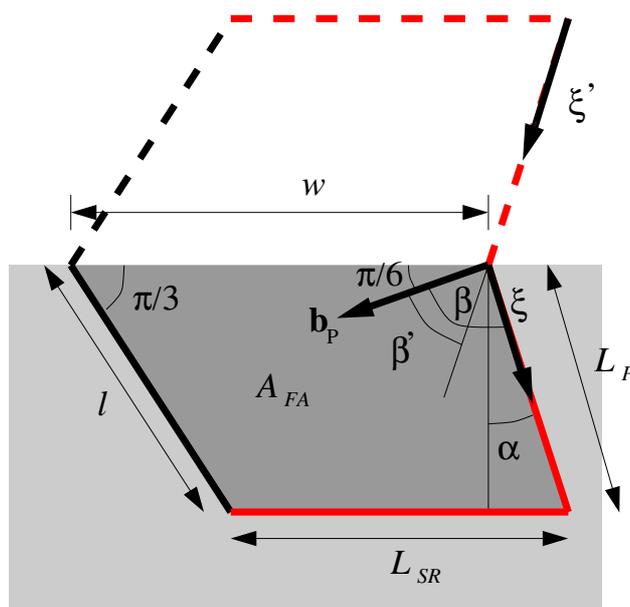


Figura 7.7: Vista lateral de un *taburete*, donde se indican los parámetros de la configuración que varían en función del ángulo α . Al igual que en la figura 7.6, en trazo discontinuo representamos los segmentos imagen de la configuración y en rojo los que dependen del giro de la dislocación parcial. En función de α cambia el ángulo β entre el vector director ξ del segmento de la dislocación parcial y su vector de Burgers \mathbf{b}_P . También cambia el ángulo β' entre \mathbf{b}_P y el vector director de la dislocación imagen ξ' . Así mismo varía la longitud L_P de la parcial, la longitud L_{SR} del segmento de *stair-rod* y el área total A_{FA} de la falta de apilamiento. El dibujo es esquemático, pues hay que recordar que los vectores \mathbf{b}_P , ξ y ξ' no son coplanarios.

con $b_{SR} = 0.96 \text{ \AA}$ y $\rho = b_{SR}/2$. Suponemos en todos los casos siguientes que en general $\rho = b/2$, valor promedio comúnmente aceptado, a pesar de la incertidumbre en el mismo discutida anteriormente. Por ello le es favorable, para reducir su energía, acortarse, tendiendo a rotar el segmento de la dislocación parcial hacia la configuración *no paralela*. La variación del segmento imagen de la *stair-rod* es la misma, pues su orientación no varía. En cualquier caso es perfectamente de borde, por lo que habrá que sumar la contribución W_{SR} a la energía total dos veces.

2. Energías de las faltas de apilamiento

Podemos ver cómo también el área A_{FA} de la falta de apilamiento existente entre las dos dislocaciones parciales depende del ángulo α , y por lo tanto la energía total de este defecto. El área muestra la dependencia

$$A_{FA}(\alpha) = \frac{\sqrt{3}}{2} l \left(w + \frac{l}{4} (\sqrt{3} \tan \alpha - 1) \right) \quad (7.22)$$

y por lo tanto, la energía total de la falta de apilamiento será

$$W_{FA}(\alpha) = \gamma_I A_{FA}(\alpha) \quad (7.23)$$

donde γ_I es la densidad energética de la falta de apilamiento intrínseca. De nuevo, la rotación hacia la configuración *no paralela* le es también favorable a este término, por reducir el área total del defecto. El área de la falta de apilamiento al otro lado del *taburete* cambia de igual forma, así que hay que sumar este término dos veces a la energía total.

3. Energía de la dislocación parcial real

Con la rotación la dislocación parcial varía su energía por dos motivos bien diferentes. En primer lugar cambia su longitud, al igual que en el punto anterior dedicado a la *stair-rod*. La variación de esta longitud es en este caso de la forma

$$L_P(\alpha) = \frac{\sqrt{3}l}{2 \cos \alpha} \quad (7.24)$$

Pero también cambia su orientación, concretamente el ángulo β formado entre el vector de Burgers \mathbf{b}_P (que evidentemente se mantiene constante) y el vector $\boldsymbol{\xi}$ de la línea de dislocación, que sí cambia con el ángulo α . Según la expresión 7.4, la dependencia de la energía de un segmento de dislocación con su orientación relativa respecto a su vector de Burgers es de la forma

$$W = \frac{\mu b^2}{4\pi} \left[\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1 - \nu} \right] L \ln \left(\frac{L}{e\rho} \right) \quad (7.25)$$

Teniendo en cuenta que en el caso de la dislocación parcial $\beta = \alpha + \pi/3$, podemos reescribir la ecuación anterior

$$W_P(\alpha) = \frac{\mu b_P^2}{4\pi} \left[1 + \frac{\nu}{1 - \nu} \sin^2(\alpha + \pi/3) \right] L_P(\alpha) \ln \left(\frac{L_P(\alpha)}{e\rho} \right) \quad (7.26)$$

En principio es de esperar que el segmento rote hacia la configuración *no paralela* ($\xi \parallel \mathbf{b}_P$) para adquirir carácter helicoidal, y así reducir su energía según la expresión 7.25. Éste es un resultado general que afecta a todas las dislocaciones: tienden a adquirir carácter helicoidal para así reducir su energía de línea, dentro de las ligaduras que le restringen su libre orientación. Pero en el caso que tratamos, aunque por un lado disminuye la energía con la rotación para adquirir carácter helicoidal, por otro lado aumenta su longitud (ver figura), y por tanto también la energía asociada a este hecho. Debe existir pues un equilibrio de tendencias que establezca al segmento en una orientación determinada. Este término también ha de sumarse dos veces por el otro segmento que se encuentra al otro lado del *taburete*, para el que se puede demostrar, por argumentos de simetría, que la variación en energía en función de α es igual.

4. Energía de la dislocación parcial imagen

Como es obvio, la rotación de la dislocación parcial conlleva la rotación de su segmento imagen, y con ello la autoenergía asociada al mismo. Hay que conocer el ángulo β' entre el vector director de la imagen ξ' y su vector de Burgers \mathbf{b}_P (el mismo que el de la dislocación real). No se puede calcular directamente de la figura 7.6 porque los vectores \mathbf{b}_P , ξ y ξ' no son coplanarios, tal y como puede pensarse al ver la figura. Haciendo los cálculos geométricos necesarios, β' tiene la siguiente forma:

$$\beta' = \arccos \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \alpha + \frac{1}{6} \cos \alpha \right] \quad (7.27)$$

La expresión para la longitud del segmento es la misma que la expresada en 7.24, con lo que la autoenergía del segmento de dislocación parcial imagen finalmente es

$$W'_P(\alpha) = \frac{\mu b_P^2}{4\pi} \left[1 + \frac{\nu}{1-\nu} \sin^2 \beta'(\alpha) \right] L_P(\alpha) \ln \left(\frac{L_P(\alpha)}{e\rho} \right) \quad (7.28)$$

Y de nuevo existen dos contribuciones de este tipo a la energía total.

Con todo lo visto, podemos agrupar las cuatro contribuciones anteriores (ecuaciones 7.21, 7.23, 7.26 y 7.28) en una única energía intrínseca $W_{int}(\alpha)$, dependiente del ángulo de rotación del segmento de dislocación

$$W_{int}(\alpha) = 2W_{SR}(\alpha) + 2W_{FA}(\alpha) + 2W_P(\alpha) + 2W'_P(\alpha) \quad (7.29)$$

En la gráfica se representa W_{int} en función del ángulo α para el caso de un *taburete* con anchura $w = 70 \text{ \AA}$ y $l = s = 40 \text{ \AA}$. Se observa que el mínimo estable se encuentra alrededor de $\alpha_0 \approx -20^\circ$, cerca de los -30° de la configuración *no paralela*. Es necesario recordar que estamos usando teoría de la elasticidad isótropa. Ésta ignora por completo las direcciones cristalográficas del material, por lo que no tiene en cuenta la anisotropía cristalina. Más concretamente, no valora la menor energía que posee una dislocación cuando se encuentra a lo largo de una dirección cristalográfica compacta. La inclusión en la energía total $W_{int}(\alpha)$ de un término adicional $W_{anis}(\alpha)$ que tuviera en cuenta esta

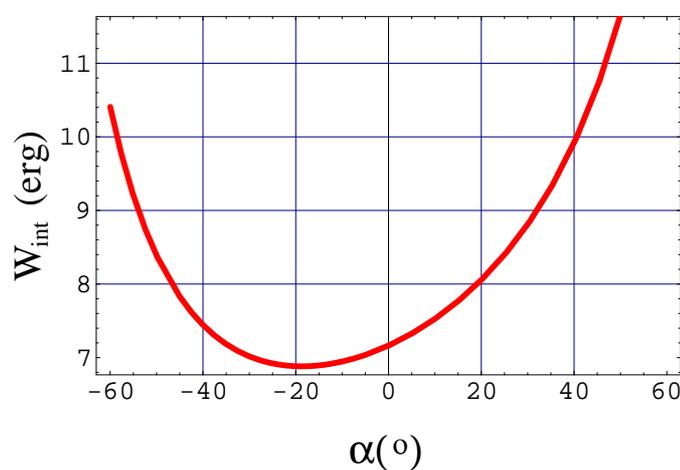


Figura 7.8: Representación de la energía W_{int} en función del ángulo de giro α de la dislocación parcial. A W_{int} contribuyen las autoenergías de los segmentos cuya orientación y/o longitud dependen de α , sus imágenes y la energía de las faltas de apilamiento. El ejemplo que representamos aquí corresponde a un *taburete* con $w = 70 \text{ \AA}$ y $l = 40 \text{ \AA}$, y el mínimo de energía se encuentra alrededor de $\alpha_0 \approx -20^\circ$, cerca de los -30° de la configuración perfectamente *no paralela*. La inclusión en W_{int} de un término que tuviera en cuenta la anisotropía cristalina seguramente lo rotaría hasta ese valor, pues corresponde a una dirección compacta.

anisotropía, se podría alcanzar la configuración perfectamente *no paralela* observada en la simulación de dinámica molecular.

Hasta ahora, para estudiar la geometría del *taburete*, hemos tenido en cuenta las energías de los segmentos de la *stair-rod* y de la propia dislocación parcial que gira, así como la variación de la energía de la falta de apilamiento. Existen en todo caso otras fuerzas que pueden favorecer la rotación del segmento de dislocación en un sentido u otro, y son las ejercidas por el resto de los segmentos de dislocación del *taburete*. Sobre el segmento cuya orientación estudiamos existe una distribución de fuerzas, generadas como hemos dicho por las demás dislocaciones, a lo largo de toda su longitud. Ello da lugar a un momento Γ_{ext} , que llamaremos extrínseco, en contraste con el momento intrínseco $\Gamma_{int} = -\partial W_{int}/\partial\alpha$. Por lo general, ambos momentos son opuestos. Aunque no mostramos aquí su desarrollo, cálculos preliminares muestran que, mientras que Γ_{int} trata de rotar el segmento hacia la configuración *no paralela*, las fuerzas de interacción elásticas Γ_{ext} actúan en sentido contrario, aunque sin poder compensarlo por lo general.

7.4 Distribución de formas en los “taburetes”

Por todo lo discutido hasta ahora, sabemos que es posible que el *taburete* se encuentre tanto en la configuración *paralela* como en la *no paralela* cuando la geometría del mismo lo permite, es decir, cuando $s < w$. No tendremos en cuenta la configuración *paralela* (c) (esquema 7.5), con las parciales separándose hacia el interior del cristal, por no existir indicios claros de que ésta pueda tener lugar. Ni las simulaciones de dinámica molecular reproducen esa situación ni los cálculos energéticos realizados en el apartado anterior la estiman favorable. Podemos entonces ahora realizar los cálculos apuntados en la sección 7.2.2, teniendo en cuenta ambas configuraciones, y comparar los resultados con los datos experimentales para tratar de obtener alguna conclusión al respecto.

En la figura 7.9 mostramos los puntos experimentales, por los que vemos que la anchura w de los *taburetes* crece con su longitud s hasta saturarse a un nivel determinado. En gris distinguimos la bisectriz de la curva, $w = s$, por debajo de la cual no es posible la existencia de *taburetes* en la configuración *no paralela* (por encima de ella es posible cualquiera de las dos configuraciones). Las curvas discontinuas representan la forma de equilibrio teórica, obtenidas mediante los cálculos descritos en las secciones anteriores, para distintos valores γ_I de la densidad de energía de la falta de apilamiento. Estos cálculos los hemos realizado tanto para la configuración *paralela* como para la *no paralela*, resolviendo la ecuación

$$\frac{F_x}{l} - \frac{1}{l} \frac{T}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_I \quad (7.30)$$

Nos remitimos al apartado 7.2.2 para su explicación.

La indeterminación en el valor del radio del núcleo de la dislocación a la que hicimos referencia anteriormente, que nos ofrece distintos valores del parámetro $T/2$ (como ya explicamos en la sección 7.2.2, nos genera una banda de resultados en la forma de equilibrio. Por ello, para cada una de las dos energías de la falta de apilamiento γ_I que tenemos en cuenta, mostramos los resultados del cálculo con los valores $T/2 = 0$ y $T/2 = 800$ erg/cm, que equivale a ignorar el papel de la *stair-rod* en las interacciones entre los segmentos de dislocación o a otorgarla el mayor peso que pudiera tener, respectivamente.

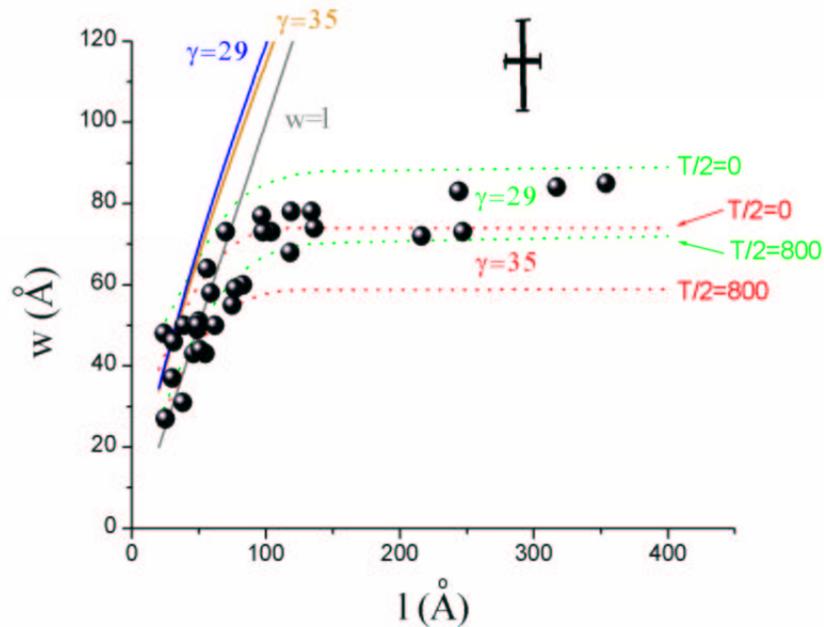


Figura 7.9: Los puntos representan la distribución experimental de formas observada en los *taburetes*. Su anchura w crece con su longitud s hasta saturarse a un determinado valor. La línea gris continua representa la bisectriz por debajo de la cual no es geoméricamente posible la existencia de *taburetes* en una configuración *no paralela*. Las líneas discontinuas representan la forma de equilibrio de los *taburetes* para distintos valores de la energía de la falta de apilamiento en el oro γ_I (en erg/cm^2), tanto para la configuración *no paralela* (por encima de la bisectriz) como para la *paralela* (por debajo de ella). En la configuración paralela, también tenemos en cuenta la indeterminación en el valor del parámetro $T/2$ representando dos curvas distintas ($T/2 = 0$, $T/2 = 800 \text{ erg}/\text{cm}$) para cada valor de la falta de apilamiento (ver explicación en el texto).

Es importante recalcar la dificultad que tiene medir las proporciones de un *taburete*, especialmente w , por la gradualidad con la que se extingue el escalón asociado. En la figura 7.9 se muestra el valor aproximado, en promedio, de los errores asociados a cada medida. Hay que añadir al comentario el hecho de que algunos *taburetes* pueden no encontrarse en una situación de equilibrio, por encontrarse anclados en alguna impureza, por ejemplo. Ello añadiría un error mayor al cálculo, por no mencionar la posibilidad de que existan configuraciones más complejas no tenidas en cuenta hasta ahora.

La primera conclusión, a la vista de los resultados, es que no es posible distinguir, para tamaños de *taburetes* muy pequeños ($w < 50 \text{ \AA}$), en qué configuración se encuentran. Para tamaños mayores ($w > 50 \text{ \AA}$), parece más probable que se encuentren en la configuración *paralela*, aunque es necesario ser cautos a este respecto, tanto por el error asociado a la medida como por las aproximaciones inherentes a la teoría de la elasticidad o llevadas a cabo en el modelo.

Finalmente, destacamos que es posible ofrecer una estimación del valor de la energía de la falta de apilamiento en el oro. En base a la figura podemos estimar $\gamma_I \approx 30 \pm 5 \text{ erg/cm}^2$.

7.5 Ensanchamiento de las dislocaciones disociadas cerca de la superficie

Las dislocaciones disociadas (o extendidas) han sido desde hace tiempo relativamente bien caracterizadas en el volumen. La anchura de la falta de apilamiento intrínseca entre las dos dislocaciones parciales ha sido medida mediante microscopía electrónica, y a partir de ahí se ha podido obtener un valor aproximado para su densidad de energía γ_I . Con nuestras observaciones hemos obtenido un resultado claro: si se compara la separación w entre las dos dislocaciones parciales que nosotros observamos en los *taburetes* con la que se ha medido tradicionalmente en el volumen, se llega inmediatamente a la conclusión de que la de los *taburetes* es bastante más ancha (aproximadamente el doble). Esto puede en principio explicarse por dos razones: o γ_I se reduce de forma efectiva en las cercanías de la superficie o la repulsión entre las dislocaciones parciales es mayor cerca de la superficie. Es cierto que los cálculos que hemos realizado hasta ahora parecen apoyar la segunda posibilidad. Pero aún en el caso de desconocerlos, es difícil dar por válida la primera suposición, pues una falta de apilamiento es un defecto de corto alcance, que involucra interacciones principalmente entre los primeros vecinos. Su campo de deformación es presumiblemente muy bajo más allá de estos primeros vecinos. Como la mayoría de los átomos que forman un *taburete* se encuentran unas cuantas capas por debajo de la superficie (de forma efectiva, se encuentra ya en el volumen), es de preveer que difícilmente ésta pueda influir en la energía de la falta de apilamiento. Parece más probable que la responsabilidad de la mayor anchura de una dislocación disociada emergente en la superficie recaiga sobre las interacciones entre las dislocaciones parciales, cuyo campo elástico de deformación es de largo alcance.

De hecho, el valor que hemos obtenido para la densidad de energía de la falta de apilamiento intrínseca a partir de la distribución de formas de los *taburetes* ($\gamma_I = 30 \pm 5 \text{ erg/cm}^2$), es bastante similar a otros valores obtenidos con otras técnicas experimentales. Esto elimina una anterior discrepancia [4] sobre un valor de γ_I bastante inferior al tabulado,

debido a que esos cálculos fueron realizados comparando la anchura del *taburete* medida experimentalmente con la separación de dos dislocaciones parciales infinitas. Estos cálculos ignoraban, evidentemente: i) a influencia de la superficie, ii) la longitud finita de las dislocaciones y iii) las interacciones elásticas con el resto de las otras dislocaciones del *taburete*. El primer factor reduce la repulsión, por tener en cuenta sólo un segmento de la dislocación, y no una línea infinita. Pero los otros dos la aumentan. El último factor (evaluar las interacciones entre todos los segmentos) aumenta la repulsión (y por tanto la separación) entre las dislocaciones, pues sobre un determinado segmento se tiene en cuenta la repulsión no sólo con su segmento adyacente (al otro lado de la falta de apilamiento), sino también con el otro en el lado opuesto del *taburete*. El segundo factor (la inclusión de los efectos superficiales) también es determinante. Con la aproximación que hemos incluido para tratar tal problema (la de las dislocaciones imagen) es fácil entender el origen de la aparición de una repulsión mayor. No sólo hay que computar la repulsión entre las dislocaciones en la configuración *real*, sino también la existente entre las dislocaciones imagen, así como las interacciones cruzadas entre todos los segmentos (reales e imagen). A efectos de cálculo, las dislocaciones imagen cuentan tanto como las reales. Por todo lo dicho, finalmente la interacción repulsiva aumenta aproximadamente el doble, por lo que la anchura de la falta de apilamiento también crece otro tanto.

Estos resultados parecen ser una propiedad general de las dislocaciones disociadas emergentes en una superficie. Por ejemplo, hace ya tiempo se observó en grafito y sulfuro de molibdeno, mediante microscopía electrónica, el ensanchamiento de dislocaciones disociadas al emerger en la superficie [5]. El mismo efecto ha sido también muy recientemente puesto de manifiesto mediante simulaciones de dinámica molecular y observaciones experimentales [6]. Una dislocación helicoidal disociada tiene en la región cercana al punto de emergencia en la superficie Ag(111) una anchura que es aproximadamente el doble que la que posee en el volumen.

7.6 Conclusiones

Usando teoría estándar de dislocaciones basada en la teoría clásica de la elasticidad, junto con la aproximación de las imágenes para tratar la existencia de una superficie, hemos demostrado que es posible entender las características fundamentales de la configuración de defectos que forma un *taburete*. Hemos observado en primer lugar que es posible que existan dos distintas configuraciones de *taburetes*, una en la que las dislocaciones parciales sigan direcciones paralelas, y otra en que formen un cierto ángulo. Mediante cálculos energéticos entre los distintos elementos que forman un *taburete* (dislocaciones y faltas de apilamiento), hemos demostrado que es posible que tenga lugar la rotación de los segmentos de dislocación, favoreciendo la configuración *no paralela* en *taburetes* pequeños.

Bajo esta premisa, hemos ajustado cálculos de estabilidad a datos experimentales, concretamente a la distribución de formas que ofrecen los *taburetes*. Pese a las aproximaciones, provenientes tanto de la propia medición de las dimensiones de los *taburetes*, como las derivadas de la teoría elástica de las dislocaciones, somos capaces de ofrecer un modelo que explique la forma experimental de los *taburetes*. Además, estimamos la densidad de la energía de la falta de apilamiento intrínseca del oro en $\gamma_I = 30 \pm 5$ erg/cm², valor que está de acuerdo con mediciones previas de la constante.

Por todo lo expuesto hemos demostrado que con la teoría de la elasticidad en medios continuos, junto con el método de las imágenes, se puede ser capaz de describir y entender una configuración de dislocaciones relativamente compleja cercana a una superficie. Ello justificaría el uso y refinamiento de esta metodología para aportar soluciones al interesante problema de la relación entre dislocaciones y superficies.

Bibliografía

- [1] F.R.N. Nabarro, *Theory of crystal dislocations*, (Dover, New York, 1987).
- [2] J.J. Gilman, *Phil. Mag.* **6**, 159 (1961).
- [3] J.P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*, (Krieger, Malabar, FL, 1992).
- [4] J. de la Figuera, M. A. González, R. García-Martínez, J. M. Rojo, O. S. Hernán, A. L. Vázquez de Parga and R. Miranda, *Phys. Rev. B* **58**, 1169 (1998).
- [5] R. Gevers, S. Amelinckx and P. Delavignette, *Phil. Mag.* **6**, 1551 (1961).
- [6] J. Christiansen, K. Morgenstern, J. Schiøtz, K.W. Jacobsen, K.F. Braun, K.H. Rieder, E. Lægsgaard and F. Besenbacher, *cond-mat/0110552*, 2001.

Capítulo 8

Conclusiones

Bombardeo iónico

Hemos puesto de manifiesto que la irradiación con iones de baja energía de la superficie Au(001) 5×20 produce defectos de diverso tipo según la dosis recibida. Las peculiares morfologías y comportamientos de dichos defectos tienen en buena parte su origen en la reconstrucción 5×20 de la orientación estudiada, que hace que, en cierto modo, la última capa hexagonal se encuentre estructuralmente desacoplada de las capas inferiores con simetría cuadrada.

Mostramos que la peculiar estructura de la superficie Au(001) favorece ciertos comportamientos en la difusión de adátomos y vacantes generados por cada impacto iónico. Ello influye posteriormente en la naturaleza de los defectos observados con el STM, que son resultado de la migración y coalescencia de los defectos individuales. Así, los adátomos parecen hundirse fácilmente en el sustrato, por lo que no observamos su rastro tras el bombardeo. Por otro lado, hemos observado que la estructura de la reconstrucción favorece la anisotropía en la difusión de las vacantes, y además posibilita la aparición en la misma de mecanismos complejos y cooperativos, que involucran cierto desorden en el entorno del defecto. Así la vacante puede extenderse, deslocalizarse o adquirir temporalmente la forma de un pequeño dipolo de dislocación durante su proceso de difusión. La energía de activación de alguno de estos mecanismos podría ser algo más baja que la de un proceso simple como puede ser el denominado *hopping* o salto simple.

A muy bajas dosis hemos descubierto un nuevo tipo de defecto que hemos interpretado como un dipolo de dislocación bidimensional. Estos defectos, de forma alargada y con una profundidad de tan sólo 0.6 \AA , difieren de las islas de vacantes comúnmente observadas por otros grupos en diversas superficies y constituyen, por lo que conocemos, la primera observación directa de dislocaciones bidimensionales. Hemos comprobado, analizando sus movimientos y reacciones, que su comportamiento es análogo al de las dislocaciones en el

volumen. También hemos desarrollado un modelo que explica el origen de estos defectos. Éste se encuentra en la difusión anisótropa de las vacantes superficiales generadas por el bombardeo iónico, que las aglomerara en filas siguiendo la dirección de la reconstrucción. Estas filas de vacantes resultan ser inestables y se encuentran colapsadas dando lugar a los dipolos de dislocación bidimensionales antes señalados. Observamos además que los dipolos constituyen puntos de nucleación y crecimiento de las islas de vacantes que comienzan a aparecer al aumentar la dosis.

El hecho de que la superficie Pt(001) presente la misma reconstrucción ha permitido comprobar que este tipo de defectos también aparecen en ella bajo similares condiciones, a la vez que hemos obtenido indicios de su probable reactividad química preferencial. Proponemos que ésta tiene su origen en la tensión expansiva producida por el campo de deformación de las dislocaciones bidimensionales.

El aumento de la dosis de irradiación iónica da lugar al continuo crecimiento de las islas de vacantes previamente nucleadas en los dipolos de dislocación, aunque siguen apareciendo otros tipos de defectos relacionados con las dislocaciones bidimensionales. De hecho, defectos similares también aparecen durante el crecimiento Au/Au(001), lo que demuestra que son éstos defectos intrínsecos a esta superficie independientemente de cómo sea su método de generación.

A dosis más elevadas hemos puesto de manifiesto la aparición de ciertos tipos de defectos no descritos con anterioridad, tales como dominios perpendiculares de la reconstrucción o zonas sin reconstruir. Para explicar la aparición de tales defectos hemos propuesto el siguiente mecanismo: las islas de vacantes, que en las primeras etapas de bombardeo iónico se encuentran elongadas a lo largo de la dirección de la reconstrucción, van adquiriendo una forma más cuadrada con el aumento de la dosis. Así tienden a igualarse las longitudes totales de los escalones de las islas de vacantes que siguen la dirección de la reconstrucción y los que siguen su dirección perpendicular. Como la reconstrucción tiende a seguir la dirección de los escalones más cercanos para así reducir la tensión de línea de éstos (por la eliminación de *kinks*), lo anteriormente expuesto favorece la aparición de dominios perpendiculares de la reconstrucción. En regiones delimitadas por dichos dominios o escalones perpendiculares aparece un fenómeno de frustración estructural que provoca la desaparición de la reconstrucción, donde los átomos se encuentran ordenados con simetría cuadrada.

Hemos comprobado que el aumento del tamaño de las islas de vacantes con el tiempo de irradiación hace posible que a altas dosis nucleen y crezcan nuevas islas dentro de las ya existentes, creándose múltiples niveles. El número de niveles expuestos depende, para una misma dosis de irradiación, del flujo iónico que recibe la superficie. Así, el aumento de este último favorece la aparición de cráteres con mayor profundidad y da lugar a una topografía más rugosa. La superficie, de esta manera, también es más inestable y tiene mayor tendencia a recuperar su estado original, observándose fenómenos de recuperación del daño a temperatura ambiente que tienden a reducir el número de niveles expuestos así como hacer desaparecer zonas metaestables como son las regiones sin reconstrucción. Demostramos en todo caso que la punta del STM ejerce una influencia en todos estos procesos.

Por último, a muy altas dosis con alto flujo de iones hemos identificado la aparición de una superficie nanoestructurada, caracterizada por una red de cráteres organizados con un cierto orden a corto alcance.

Nanoindentación

Hemos demostrado que el microscopio de efecto túnel es una herramienta válida tanto para realizar pruebas de nanoindentación como para estudiar los defectos producidos por ellas. La caracterización de la generación y estructura de las distintas configuraciones de defectos mediante técnicas experimentales, teóricas y de simulación, nos ha permitido identificar los primeros procesos de deformación plástica en una superficie $\{001\}$ *fcc* a escala atómica.

El agujero originado por la nanoindentación tiene forma de pirámide invertida, cuyos lados siguen direcciones cristalográficas bien definidas, independientemente de la forma de la punta con la que se realiza la nanoindentación. El agujero es lo suficientemente pequeño como para que la difusión superficial lo reestructure rápidamente dando lugar a una configuración energéticamente más favorable en cuanto la punta se retira de la superficie. Un segundo tipo de difusión algo más lenta se pone de manifiesto también en la recuperación del daño producido, que tiende a aplanar el fondo de la nanoindentación y a modificar las terrazas generadas alrededor en tiempos del orden de horas o días.

Hemos mostrado que el material desalojado por la punta puede encontrarse en forma de lóbulos redondeados o en forma de terrazas con orientaciones cristalográficas y escalones bien definidos. Respecto a estos últimos, hemos mostrado evidencias, relativas a su morfología, distribución y dinámica, que sugieren que se generan mediante la nucleación y deslizamiento de dislocaciones helicoidales. Este es un interesante y novedoso mecanismo de apilamiento y transporte de material alrededor del punto de nanoindentación.

En cuanto a otros defectos con carácter de dislocación generados alrededor del punto de indentación, hemos puesto de manifiesto unos nuevos tipos de configuraciones no descritas con anterioridad que hemos denominado *taburetes*. Aparecen como ligeras elevaciones rectangulares, de una altura aproximada de 0.6 Å, y los hemos caracterizado como lazos de dislocación disociados emergentes en la superficie. Pueden aparecer hasta una distancia de varios cientos de angstroms desde el punto de indentación, siguiendo direcciones cristalográficas $\langle 110 \rangle$. Hemos mostrado que su estructura consta de cuatro dislocaciones parciales de Shockley, con dos faltas de apilamiento entre ellas, más una dislocación de tipo *stair-rod* en la intersección de ambas.

Hemos propuesto un mecanismo para su generación, que consiste en el desplazamiento de material, empujado por la punta del STM, en una dirección paralela a la superficie. El desplazamiento plástico se produce a lo largo de un sistema principal de deslizamiento. Teniendo en cuenta este sistema de deslizamiento en los metales *fcc* y la orientación de la superficie $\{001\}$, hemos propuesto que las primeras deformaciones plásticas debidas a desplazamientos laterales provocan la emisión de semilazos de dislocación perfectos en forma de **V**, emergentes en la superficie y distribuidos a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ paralelas a la superficie. La disociación de los dos segmentos de dislocación perfectos que forman este semilazo da lugar al defecto que observamos en los experimentos. Diferentes simulaciones de dinámica molecular han reproducido posteriormente tanto la generación como la estructura de estos defectos, y otras observaciones experimentales han demostrado que estos defectos también existen en otros metales (como Ag(001)).

Utilizando teoría elástica de dislocaciones en medios continuos, hemos estudiado tanto la estabilidad como la geometría detallada de los *taburetes*, basándonos en las energías e interacciones entre los distintos elementos de la configuración. Así explicamos la distri-

bución de formas y tamaños que se observa en los experimentos. También proponemos que, dependiendo del tamaño del *taburete*, éste puede adquirir diferentes geometrías que difieren entre sí por la dirección exacta que siguen sus segmentos de dislocación. Finalmente, comparando los cálculos teóricos con las observaciones experimentales, ofrecemos una estimación de la energía por unidad de área de la falta de apilamiento en el oro que nos reafirma en nuestro modelo.

El estudio de la generación y propiedades de este nuevo tipo de defecto, así como la identificación de la nucleación y desplazamiento de dislocaciones helicoidales con la formación de terrazas alrededor del punto de indentación, no sólo nos ha permitido identificar nuevos mecanismos de transporte de materia en superficies, sino que también nos ha ofrecido la posibilidad de caracterizar los estados incipientes de deformación plástica en una superficie (001) *fcc*.