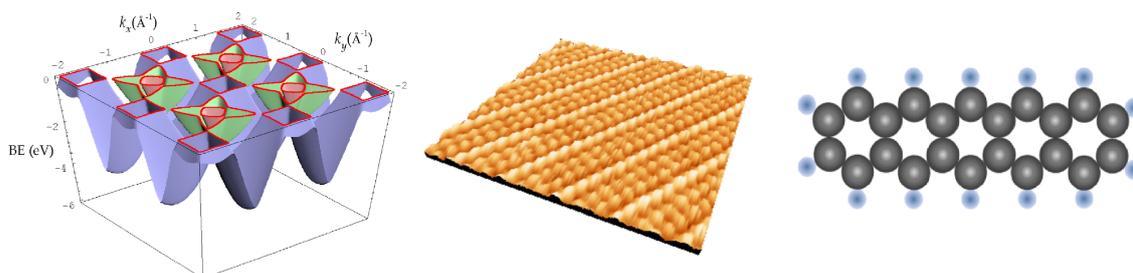


# MECANISMOS ELECTRÓNICOS DE ESTABILIZACIÓN DE SUPERESTRUCTURAS METÁLICAS Y MOLECULARES EN SUPERFICIES DE COBRE



Memoria presentada por  
**Jesús Martínez Blanco**  
para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias Físicas**

Departamento de Física de la Materia Condensada  
Universidad Autónoma de Madrid

Director de la tesis: **Enrique García Michel**

*Septiembre de 2007*



*To whom it may concern.*



# Índice general

<b>1. Motivación</b>	<b>1</b>
<b>2. Métodos Experimentales</b>	<b>5</b>
2.1. Espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARUPS)	5
2.1.1. El proceso de fotoemisión	6
2.1.2. Fotoemisión de los estados de superficie	12
2.1.3. Consideraciones geométricas. Efecto de la polarización de la luz	13
2.1.4. Medida de la superficie de Fermi	15
2.1.5. Procesos Umklapp	16
2.2. Difracción de rayos X de superficie (SXRD)	18
2.2.1. Dispersión de rayos X	18
2.2.2. Cristalografía de superficies: difracción en 2D	23
2.2.3. Efecto de la temperatura, ocupación parcial y rugosidad superficial en los factores de estructura	27
2.2.4. Geometría del difractómetro y medida experimental de los factores de estructura	29
2.2.5. Obtención de un modelo	32
2.2.6. Algoritmo genético: Evolución Diferencial	34
2.2.7. Función error	38
2.2.8. Implementación del algoritmo: software de análisis	39
2.3. Sistemas experimentales	43
2.3.1. Sistema experimental de ARUPS	43
2.3.2. Sistema experimental de SXRD	48
2.3.3. Microscopios de efecto túnel (STM)	49
<b>3. Transición de fase electrónica en <math>\text{Sn}/\text{Cu}(001)-(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ</math></b>	<b>51</b>
3.1. Fundamento teórico	51

3.1.1.	Transición de Peierls y Ondas de densidad de carga (CDW) . . .	51
3.1.2.	Clasificación de las ondas de densidad de carga . . . . .	58
3.2.	Algunos ejemplos de sistemas CDWs en 2D . . . . .	59
3.3.	Resultados experimentales . . . . .	60
3.3.1.	Preparación y diagrama de fases del sistema Sn/Cu(001) . . . .	60
3.3.2.	Estructura electrónica . . . . .	65
3.4.	Discusión . . . . .	80
3.5.	Conclusiones . . . . .	82
<b>4.</b>	<b>Transición de fase estructural en Sn/Cu(001): cristalografía de superficie</b>	<b>85</b>
4.1.	Estudios previos . . . . .	85
4.2.	Resultados experimentales . . . . .	87
4.2.1.	Preparación de la superficie . . . . .	87
4.2.2.	Transición estructural . . . . .	90
4.2.3.	Cristalografía de la superficie . . . . .	97
4.3.	Estudio STM . . . . .	122
4.4.	Conclusiones . . . . .	124
<b>5.</b>	<b>Autoorganización molecular mediada por la estructura electrónica: pentaceno/Cu(110)</b>	<b>127</b>
5.1.	Adsorción de poliacenos en superficies . . . . .	127
5.2.	Resultados experimentales . . . . .	132
5.2.1.	Preparación de las muestras y evaporación de pentaceno (Pn) .	132
5.2.2.	Evolución con el recubrimiento: LEED y STM . . . . .	134
5.2.3.	Estructura electrónica . . . . .	138
5.3.	Discusión y conclusiones . . . . .	145
<b>6.</b>	<b>Conclusiones generales</b>	<b>147</b>
6.1.	Sistema Sn/Cu(001) . . . . .	147
6.2.	Sistema Pn/Cu(110) . . . . .	150
	<b>Bibliografía</b>	<b>153</b>
	<b>Publicaciones</b>	<b>I</b>
	<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>

# CAPÍTULO 1

## Motivación

En esta tesis se analiza desde un punto de vista experimental el papel desempeñado por la estructura electrónica en la formación de superestructuras de superficie, a través del estudio de dos sistemas físicos. Por un lado, la estabilización de una onda de densidad de carga en la superficie de Cu(001) cubierta por media capa atómica de Sn. Por otro, la formación de estructuras autoorganizadas de moléculas de pentaceno en la superficie de Cu(110).

La estructura electrónica de los sólidos se ha descrito en el marco de la teoría de bandas. A pesar del enorme éxito de la aproximación de electrones independientes en que se basa esta teoría, existe un gran número de materiales en donde las interacciones electrón-electrón y electrón-fonón se deben tener en cuenta en mayor o menor medida, para explicar sus propiedades físico-químicas. Existen así numerosos ejemplos donde la teoría de bandas no es una buena aproximación. Por ejemplo, hay materiales como los *aislantes Mott*, que se espera que sean metales en el marco de la teoría de bandas, pero en realidad son aislantes debido a una fuerte repulsión electrón-electrón. Éste es un caso de sistema fuertemente correlacionado, en donde el hamiltoniano de interacción puede llegar a tener más relevancia que el hamiltoniano que describe las partículas individualmente. Por otra parte, si la interacción es suficientemente pequeña como para poder ser considerada una perturbación, el efecto de la interacción entre partículas es a veces apantallado por fluctuaciones térmicas si la temperatura es suficientemente alta. Así sucede en los casos de superconductividad, que sólo se manifiesta por debajo de una temperatura crítica, como consecuencia de una débil atracción entre electrones.

La formación de una onda de densidad de carga (*charge density wave*, CDW) es otro ejemplo de la importancia de los efectos a que la interacción electrón-fonón puede dar lugar, si las condiciones de encaje de la superficie de Fermi son favorables. La interacción del gas de electrones con los fonones de la red da lugar a la llamada inestabilidad de



Peierls, si la temperatura es suficientemente baja. A través de este proceso, la red tiende a modificar su estructura, reduciéndose la energía electrónica, si con ello la energía total también se reduce.

Este efecto toma especial relevancia en sistemas de baja dimensionalidad, en los que un mayor número de electrones es capaz de interactuar con un determinado fonón de la red. Si bien la fenomenología es bien conocida en sistemas unidimensionales desde mediados del siglo pasado, existen cuestiones abiertas sobre su descripción en sistemas 2D (superficies). Un análisis combinado de las estructuras electrónica y cristalina, es clave para identificar y caracterizar los mecanismos por los que tiene lugar este comportamiento en superficies.

El estudio de tales superficies está motivado también en parte por el reciente desarrollo tecnológico de dispositivos electrónicos de escala nanométrica. En tanto que los elementos constituyentes de un dispositivo se hacen más y más pequeños, los efectos cuánticos cobran importancia, lo que fuerza a olvidar viejas ideas como, por ejemplo que una interfase metálica conserva su metalicidad para cualquier temperatura. Al mismo tiempo, el estudio riguroso de estos nuevos efectos da pie al diseño de nuevos dispositivos cuyo funcionamiento está basado en estos principios.

El sistema formado al evaporar media capa de Sn sobre la superficie de Cu(001), representa un claro ejemplo de la formación de una CDW de superficie, y puede ser considerado como modelo para el estudio de este tipo de sistemas. En el capítulo 3, se estudiará mediante espectroscopía de fotoemisión en ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS), la estructura electrónica de esta superficie, que experimenta una transición de fase estructural con la temperatura, analizada y discutida en el capítulo 4. Asimismo, en este capítulo se determinará la estructura atómica de las fases antes y después de la transición, a partir del conjunto de datos tomados usando la técnica de difracción de rayos X de superficie (SXRD), que es una herramienta extraordinariamente precisa para medir la estructura atómica superficial, y en particular, dado que es sensible al orden a largo alcance, resulta muy apropiada para estudiar el comportamiento crítico a través de la transición.

La importancia de la estructura electrónica en la estabilización de estructuras en superficies vuelve a tratarse en el segundo sistema físico estudiado en esta tesis, en este caso a través de la formación de redes autoorganizadas de moléculas de pentaceno (Pn) en una superficie de Cu(110). En los últimos años ha existido mucho interés en el crecimiento de nanoestructuras moleculares autoorganizadas, debido sobre todo a sus fascinantes propiedades físicas y al potencial de estos sistemas en la fabricación

de dispositivos basados en semiconductores orgánicos. La formación de estructuras supramoleculares está dirigida en general por fuerzas dipolares de largo alcance y por enlaces iónicos o de hidrógeno entre moléculas. El ordenamiento final es el resultado de un delicado balance entre diferentes tipos de fuerzas que compiten entre sí.

En ciertos casos, la interacción molécula-substrato puede llegar a ser mayor que entre las propias moléculas, y consecuentemente, la presencia de la superficie determina drásticamente la forma en que se forman las superestructuras. En el caso de los poliacenos (familia de moléculas orgánicas a la que pertenece el Pn), la molécula está constituida por uno o más anillos bencénicos unidos linealmente, y tiene todos sus enlaces saturados, con lo que la principal forma de interactuar entre ellas es a través de fuerzas de tipo *van der Waals*.

Según se establece en el capítulo 5 de esta memoria, las moléculas de pentaceno se adsorben a temperatura ambiente formando espontáneamente hileras a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$  del substrato de Cu(110). Sin embargo, ésta no es la disposición que esperaríamos si la interacción intermolecular fuera puramente *van der Waals*. Sin duda, la presencia del substrato metálico ejerce una influencia decisiva en la formación de esta estructura. Al realizar el estudio de la banda de valencia, se pone de manifiesto que el orbital molecular HOMO de la molécula forma un estado híbrido deslocalizado con el gas de electrones de la superficie limpia. Éste es por tanto un mecanismo electrónico a través del cual se favorece la formación de una red molecular determinada, y convierte a este sistema en un buen ejemplo de la competición entre las interacciones molécula-substrato y molécula-molécula.

En definitiva, la presente memoria recoge el análisis y los resultados del estudio de dos sistemas físicos de superficie, para cuyas estructuras electrónica y cristalina se ha podido ofrecer una descripción detallada a partir de los resultados de los experimentos realizados.





# CAPÍTULO 2

## Métodos Experimentales

Este capítulo comienza con una explicación del fundamento teórico de las dos técnicas experimentales principales utilizadas en el transcurso del trabajo que se presenta en esta memoria, haciendo hincapié en aquellos aspectos que luego serán de especial relevancia a la hora de entender los resultados que se exponen en los capítulos posteriores. Estas técnicas experimentales son la fotoemisión resuelta en ángulo (ARUPS) y la difracción de rayos X de superficie (SXRD). Como veremos a lo largo de esta tesis, se ha utilizado también la microscopía de efecto túnel (STM), de la que se ha obtenido información complementaria de gran importancia. Sin embargo no creemos necesario explicar esta técnica para la correcta interpretación de los resultados que aquí se presentan<sup>1</sup>. Por último, el capítulo finaliza con una descripción somera de los sistemas experimentales utilizados en los diferentes laboratorios para llevar a cabo las medidas sobre los sistemas físicos estudiados.

### 2.1. Espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARUPS)

El proceso en el que está basada la técnica de fotoemisión es el célebre efecto fotoeléctrico [36]. Debido a la naturaleza dual de la luz, el fotón (cuanto de energía) es capaz de excitar electrones en un sólido hasta el punto de extraerlos del mismo si la energía es suficientemente alta. En el caso que nos atañe, este efecto nos será útil porque a partir del análisis espectral de los electrones extraídos de una superficie, es posible determinar experimentalmente los números cuánticos más importantes de los electrones en su estado inicial antes de haber sido excitados. En una imagen muy simplificada, se diría que en un sólido encontramos electrones fuertemente ligados a los

---

<sup>1</sup>Una presentación general de la técnica se puede encontrar en la referencia [9].



núcleos atómicos (*niveles internos*) descritos por los mismos números cuánticos que en el caso de los electrones ligados a un átomo aislado, y electrones con menor energía de ligadura, deslocalizados espacialmente y consecuentemente<sup>2</sup> con una distribución de momentos en el rango de la llamada *banda de valencia*. Los electrones deslocalizados de la banda de valencia determinan muchas de las propiedades fundamentales de un sólido, como el comportamiento metálico o semiconductor, la conductividad eléctrica, magnetismo, propiedades ópticas, parámetros de red, propiedades elásticas, etc. La técnica de fotoemisión, y en particular, cuando se realiza resuelta en ángulo con energías de fotón del rango de ultravioleta, es especialmente indicada para estudiar la estructura electrónica de la banda de valencia, con una especial aplicación en física de superficies. A continuación se expondrá un breve resumen de los conceptos más importantes de la técnica. Para una descripción más detallada, se pueden consultar las referencias [28, 46, 53, 100].

### 2.1.1. El proceso de fotoemisión

La interacción de un fotón de energía  $h\nu$  con un electrón de un sólido de energía inicial  $E_i$  respecto al nivel de vacío, produce una excitación que permite al electrón desligarse del sólido, abandonarlo y eventualmente ser contabilizado en un analizador de electrones. En la figura 2.1 se esquematiza el proceso. La conservación de la energía da lugar al balance:

$$E_{kin} = h\nu - |E_B| - \Phi \quad (2.1)$$

donde  $E_{kin}$  es la energía cinética de los electrones extraídos,  $h\nu$  es la energía de los fotones incidentes,  $E_B$  es la energía de ligadura de los electrones en la muestra, medida respecto al nivel de Fermi ( $E_B = E_F - E_i$ ), y  $\Phi$  es la función trabajo de la muestra.

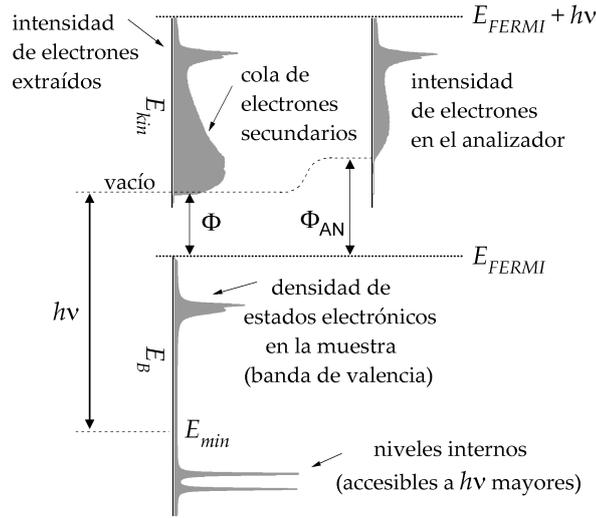
La fotoemisión es un proceso que debe ser descrito en el contexto de la mecánica cuántica. Sin embargo, para la gran mayoría de las observaciones experimentales es suficiente para el análisis una interpretación semiclásica que se denomina *modelo de tres pasos* [11, 12]. En este modelo, la contribución de volumen del proceso de fotoemisión se divide en una secuencia de tres pasos consecutivos, que se describen a continuación:

#### 1) *Excitación del electrón en el sólido*

La energía del fotón se transfiere íntegramente al electrón, que experimenta una transición óptica desde su estado inicial  $\psi_i$  a un estado final  $\psi_f$  propio del sólido. La

---

<sup>2</sup>Una consecuencia del *principio de incertidumbre* de Heisemberg.



**Figura 2.1:** Proceso de fotoemisión.  $E_B$  es la energía de ligadura de los electrones en la muestra.  $E_{min}$  es la energía de los electrones más ligados que los fotones de energía  $h\nu$  son capaces de extraer.  $\Phi$  es la función trabajo de la muestra y  $\Phi_{AN}$  la del analizador. El analizador mide la intensidad de los electrones extraídos para cada energía cinética  $E_{kin}$  y el espectro así obtenido se llama *Curva de Distribución en Energía (Energy Distribution Curve, EDC)*.

probabilidad de la transición viene dada por la *regla de oro de Fermi*:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.2)$$

donde  $E_i$  y  $E_f$  denotan las energías de los estados inicial y final de las bandas implicadas en el proceso (ver figura 2.3(b)) y la función delta impone la conservación de la energía.  $M_{fi}$  es el elemento de matriz del hamiltoniano de la interacción,  $H_{int}$ , y que escribimos:

$$M_{fi} = \langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle = \int \psi_f^*(\vec{r}) H_{int} \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (2.3)$$

El operador  $H_{int}$  es una perturbación del hamiltoniano del cristal  $H_0$ .  $H_0$  incluye el operador momento  $\vec{P} = i\hbar \vec{\nabla}$  (energía cinética) y un operador de energía potencial  $U_0$  que describe el potencial periódico al que los electrones deslocalizados de la banda de valencia se ven sometidos en la red de iones del monocristal. La onda electromagnética incidente, caracterizada por el potencial vector  $\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ , introduce así una interacción que en primer orden (*aproximación dipolar*) es de la forma:

$$H_{int} = \frac{e}{2m} (\vec{A} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{A}) \quad (2.4)$$

donde  $e$  y  $m$  son la carga y la masa del electrón respectivamente. En un medio homogé-



neo y al menos en el rango de ultravioleta, donde las longitudes de onda de los fotones son considerablemente mayores que las distancias interatómicas,  $\vec{A}$  puede considerarse constante  $\vec{A} \sim \vec{A}_0$ , y la interacción se puede escribir<sup>3</sup>:

$$H_{int} = \frac{e}{m} \vec{A}_0 \cdot \vec{P} \quad (2.5)$$

El elemento de matriz 2.3 nos va a dar la clave para saber si una transición está o no permitida, lo cual dependerá tanto de la geometría del experimento (que modificará la dirección de  $\vec{A}$ ) como de la forma de las funciones de onda  $\psi_i$  y  $\psi_f$ , como veremos más adelante cuando se explique el efecto de la polarización en la señal de fotoemisión.

Es importante notar que, en primera aproximación, despreciamos transiciones indirectas, y por tanto la transición que hemos tenido en cuenta en este primer paso del proceso, es una transición directa entre dos estados con el mismo vector de momento  $\vec{k}_f = \vec{k}_i = \vec{k}$ , en virtud de la conservación del momento, dado que el fotón contribuye con un momento despreciable para las energías de fotón habituales en el estudio de la banda de valencia ( $h\nu < 100$  eV), y que por tanto no hemos considerado. Si asumimos un modelo de bandas de electrón libre, la relación de dispersión de un electrón en su estado inicial es de tipo parabólico, con lo que una transición directa como la descrita aquí no podría tener nunca lugar, dado que el fotón no aporta momento apreciable al proceso y no existe un estado disponible en vertical sobre ningún punto de la parábola. Sin embargo, el electrón está sometido al potencial periódico de la red, es decir, no es totalmente libre. Esto hace que puedan existir varios estados disponibles en el *esquema reducido del diagrama de dispersión*, es decir, módulo un vector de la red recíproca  $\vec{G}$  (ver figura 2.3(b)) con lo que, en general:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} \quad (2.6)$$

En otras palabras, puede decirse que la red cristalina se convierte en la fuente de momento necesario para que pueda tener lugar la transición electrónica.

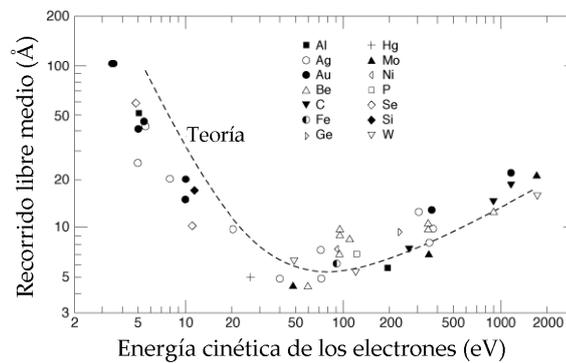
## 2) Transporte del electrón a la superficie

Sólo los fotoelectrones que en su estado final han adquirido una componente significativa del momento en la dirección de la superficie viajan hacia ella. En el camino, experimentan colisiones elásticas (sin pérdida de energía, pero introduciendo efectos de difracción) y colisiones inelásticas con otras cuasipartículas, principalmente con plasmones, fonones de la red y excitación de pares electrón-hueco. El *recorrido libre medio*,

---

<sup>3</sup>Esta aproximación no es necesariamente válida cerca de la superficie del sólido, donde el potencial vector tiene una fuerte dependencia espacial.

es decir, la distancia que en promedio recorre el fotoelectrón antes de producirse un proceso inelástico depende de su energía cinética. Esta dependencia se describe en la *curva universal* [133] de la figura 2.2, en la que se observa que el recorrido libre medio es mínimo a energías cinéticas de entre 10 y 100 eV, que son justo las energías cinéticas típicas de los fotoelectrones emitidos para las energías de fotón del rango del ultravioleta, usadas en el estudio de la banda de valencia. Este hecho convierte a la técnica de ARUPS en una técnica con sensibilidad superficial, dado que en su mayor parte, los fotoelectrones que llegan al analizador proceden de las primeras capas atómicas del cristal bajo estudio.



**Figura 2.2:** Curva universal del recorrido libre medio de un electrón para diferentes materiales. La línea discontinua es el cálculo teórico. El carácter universal de la curva se debe a que los procesos inelásticos en este rango de energías involucran principalmente excitaciones colectivas de electrones de la banda de conducción (plasmones), cuya densidad es parecida en todos los elementos. A menores energías adquieren relevancia otros procesos como la dispersión con fonones.

La pérdida de energía en el recorrido hacia la superficie puede ser pequeña, de modo que el electrón de todos modos alcance el analizador. De ahí que en una EDC (la curva de intensidad medida en función de la energía cinética) siempre encontremos una cola de electrones en la región de energías cinéticas bajas (ver figura 2.1).

### 3) Salida del electrón a través de la superficie

El electrón fotoemitido, una vez en el vacío se puede considerar un electrón libre con una energía cinética  $E_{kin}$  dada por la expresión 2.1 que detectamos en el analizador, y con un momento  $\vec{k}_{out}$ , también conocido experimentalmente, puesto que su módulo se puede deducir de la relación de dispersión del electrón libre:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_{out}|^2 \quad (2.7)$$

donde  $m$  es la masa del electrón y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida. La dirección

se determina con el ángulo de detección  $\theta_{out}$  (ver figura 2.3(a)). La pregunta es cómo deduciremos el momento del electrón en su estado inicial  $\vec{k}_i$  a partir del momento detectado en el analizador. Para esto tenemos que considerar que el momento *no se conserva* en su componente perpendicular a la superficie. Esto es debido a que los electrones en el estado final dentro del sólido no son realmente libres sino que están sometidos al potencial del sólido, y han de superar una barrera de potencial en su salida por la superficie. En cambio, la componente paralela del momento sí se conserva dado que el efecto de la superficie es normal a esta dirección. Podemos modelizar el proceso con la llamada *aproximación de electrón libre en el estado final*, que consiste en suponer una dispersión parabólica para el estado final descrito en el apartado anterior, cuya expresión general es:

$$E_f = E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_f|^2 - V_0 \quad (2.8)$$

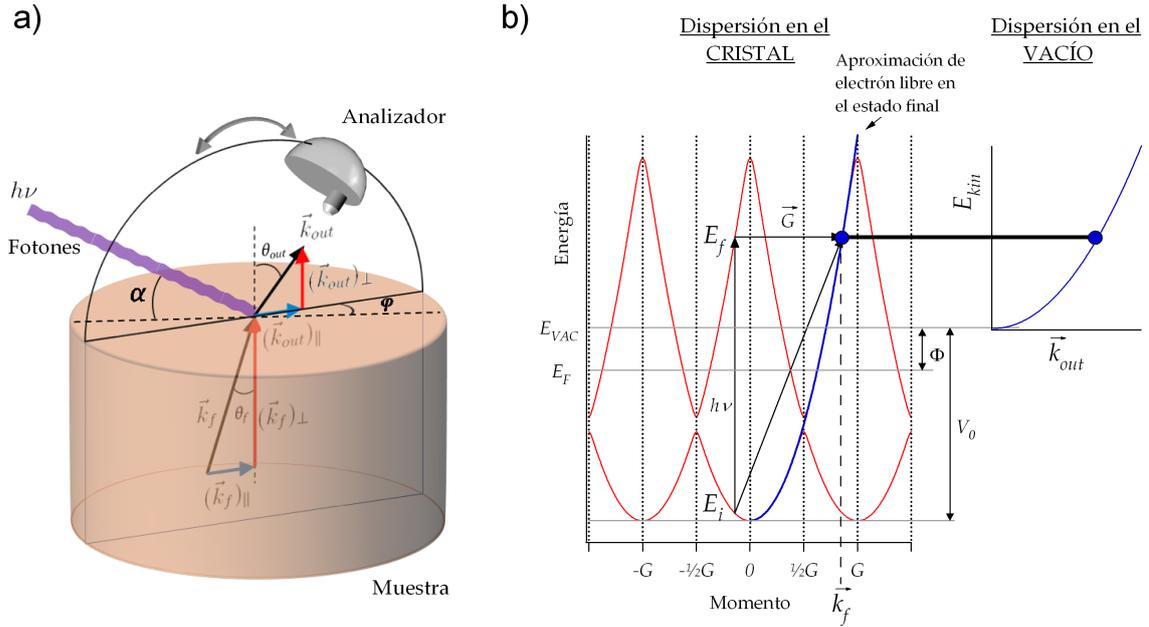
donde se ha incluido el valor  $V_0$ , llamado *potencial interno*, y que da cuenta precisamente del escalón en el potencial que afecta al electrón en su salida por la superficie (ver figura 2.3(b)). Esencialmente esto se traduce en una pérdida de energía cinética que hay que sustraer a  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_f|^2$ , que lleva consigo la *refracción* del electrón saliente. El valor de  $V_0$  no es conocido en general, y es difícil su determinación directa. Lo que se hace típicamente entonces es ajustarlo a un valor que haga que las bandas observadas experimentalmente tengan la periodicidad del sólido.

Éste es un modelo de extraordinaria sencillez que sin embargo explica con buena fidelidad los datos de ARUPS la gran mayoría de las veces. Con él vamos a deducir las componentes del momento en el estado inicial a partir de la energía y momentos detectados en el analizador. En efecto, suponiendo la transición directa entre los estados inicial y final dentro del sólido, sabemos que  $\vec{k}_i = \vec{k}_f$ , y haciendo uso de la relación 2.8, obtenemos el módulo del momento en el estado inicial:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_f + V_0)} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{kin} + V_0)} \quad (2.9)$$

La componente paralela de  $\vec{k}_f$  se conserva, con lo que es igual a la de  $\vec{k}_{out}$ :

$$(\vec{k}_i)_{\parallel} = (\vec{k}_f)_{\parallel} = (\vec{k}_{out})_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \theta_{out} \quad (2.10)$$



**Figura 2.3:** a) Representación esquemática de los vectores momento implicados en el proceso de salida del electrón a través de la superficie. El momento paralelo  $\vec{k}_{\parallel}$  se conserva. No así el perpendicular  $\vec{k}_{\perp}$ . (b) *Esquema extendido* del diagrama de dispersión en una dirección del espacio recíproco para un electrón casi libre (sometido a un potencial periódico débil). En la *aproximación de electrón libre en el estado final*, se asume una dispersión parabólica con fondo en  $-V_0$  (escogemos arbitrariamente  $E_{VAC} = 0$ ) para el electrón excitado. La dispersión observada en el analizador es la del vacío, que se puede conectar con la del estado final conociendo el valor de  $V_0$ . Esta aproximación falla para transiciones a regiones próximas al borde de *zona de Brillouin* (líneas de puntos), donde aparecen gaps en la dispersión de bandas, que se desvía del comportamiento de electrón libre.

Para la componente perpendicular, usamos que  $\vec{k}_i^2 = (\vec{k}_i)_{\parallel}^2 + (\vec{k}_i)_{\perp}^2$ , con lo que es fácil deducir que:

$$(\vec{k}_i)_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{kin} \cos^2 \theta_{out} + V_0)} \quad (2.11)$$

La expresión 2.10 nos da el valor exacto de la componente paralela del momento en el estado inicial en términos de los observables, y se suele reescribir agrupando las constantes para que el momento quede expresado en términos de  $\text{Å}^{-1}$  y la energía en eV:

$$(\vec{k}_i)_{\parallel} = 0.512 \sqrt{h\nu - |E_B| - \Phi} \sin \theta_{out} \quad (2.12)$$

La expresión 2.11 sin embargo, es aproximada y está sujeta a las limitaciones del modelo del electrón libre en el estado final. Esta componente es irrelevante de todos modos en el caso de los *estados de superficie* en los que está centrada la atención en esta tesis, y de cuya fotoemisión se habla a continuación.

### 2.1.2. Fotoemisión de los estados de superficie

La función de onda de un electrón en la banda de valencia de un sólido cristalino es una *onda de Bloch*, debido a la periodicidad del potencial al que están sometidos los electrones. Si ese sólido está terminado por una superficie, la periodicidad en la dirección perpendicular a la superficie desaparece, debido a la ruptura de la simetría translacional. La onda de Bloch debe ser pues combinada con una *onda evanescente* para poderse cumplir la condición de continuidad de la función de onda dentro y fuera del sólido, es decir, en el vacío. La función de onda total tendrá diferentes amplitudes en el volumen y en la superficie, dando lugar a una densidad local de estados diferente en la superficie respecto a la del volumen.

Aparecen también estados nuevos soluciones del hamiltoniano del cristal truncado, existentes sólo en la superficie, y por ello llamados *estados de superficie*. Estos son estados electrónicos que existen sólo en una zona prohibida (*gap*) de las bandas de volumen, y decaen exponencialmente en el volumen. Así como los estados de volumen estaban caracterizados por su energía  $E$  y su momento  $\vec{k} = (\vec{k}_{\parallel}, \vec{k}_{\perp})$ , los estados de superficie pueden ser caracterizados sólo por  $E$  y la componente paralela del momento  $\vec{k}_{\parallel}$ , siempre que no existan estados en el volumen con los mismos valores de energía y momento paralelo al mismo tiempo. Así pues, los estados de superficie, en caso de existir, aparecen en una zona prohibida absoluta de la proyección de las bandas de volumen en la dirección de la superficie. Esto tiene una consecuencia inmediata en fotoemisión, y es que, fijada la detección en un cierto  $\vec{k}_{\parallel}$ , un pico asociado a un estado inicial de superficie se muestra siempre a la misma energía de ligadura para todas las energías de fotón.

Otro caso de estados que se encuentran en la superficie son las llamadas *resonancias de superficie*. Se trata de estados electrónicos de superficie, pero con una cierta penetración en el volumen y que por tanto pueden mezclarse con los estados de volumen, ya que no se encuentran localizados en una zona prohibida absoluta de la proyección de las bandas de volumen.

Los estados de superficie tienen diferente carácter dependiendo de su localización cerca de la superficie y la fuerza del potencial cristalino. Los estados formados por electrones casi libres de carácter *sp* en metales, se denominan *estados Shockley* [114], y suelen extenderse varias capas en el sólido. Por otra parte, los estados de superficie con carácter *d* en metales de transición, tienen funciones de onda muy localizadas en los átomos de la superficie. Éstos últimos se conocen como *estados Tamm* [118] y fueron los primeramente postulados teóricamente, en 1932. Los estados de superficie de los semiconductores, que en general se asocian a enlaces incompletos (*dangling bonds*),

muy localizados espacialmente, también pueden describirse como estados Tamm.

### 2.1.3. Consideraciones geométricas. Efecto de la polarización de la luz

Hay una serie de consideraciones geométricas que debemos tener en cuenta a la hora de realizar medidas de ARUPS. En primer lugar, debido a la no conservación del momento perpendicular a la salida por la superficie, la refracción implica la existencia de un ángulo crítico de detección a partir del cual no es posible detectar electrones fotoemitidos. Esto es consecuencia de la *ley de Snell*, que en nuestro caso se deduce de la conservación del momento paralelo  $(\vec{k}_{out})_{\parallel} = (\vec{k}_f)_{\parallel}$ :

$$\left( \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \right) \sin \theta_{out} = \left( \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{kin} + V_0)} \right) \sin \theta_f \quad (2.13)$$

siendo  $\theta_f$  el ángulo de emisión antes de pasar por la superficie (ver figura 2.3(a)). De aquí deducimos la expresión para el ángulo crítico de salida como:

$$(\theta_f)_{max} = \sqrt{\frac{E_{kin}}{E_{kin} + V_0}} \quad (2.14)$$

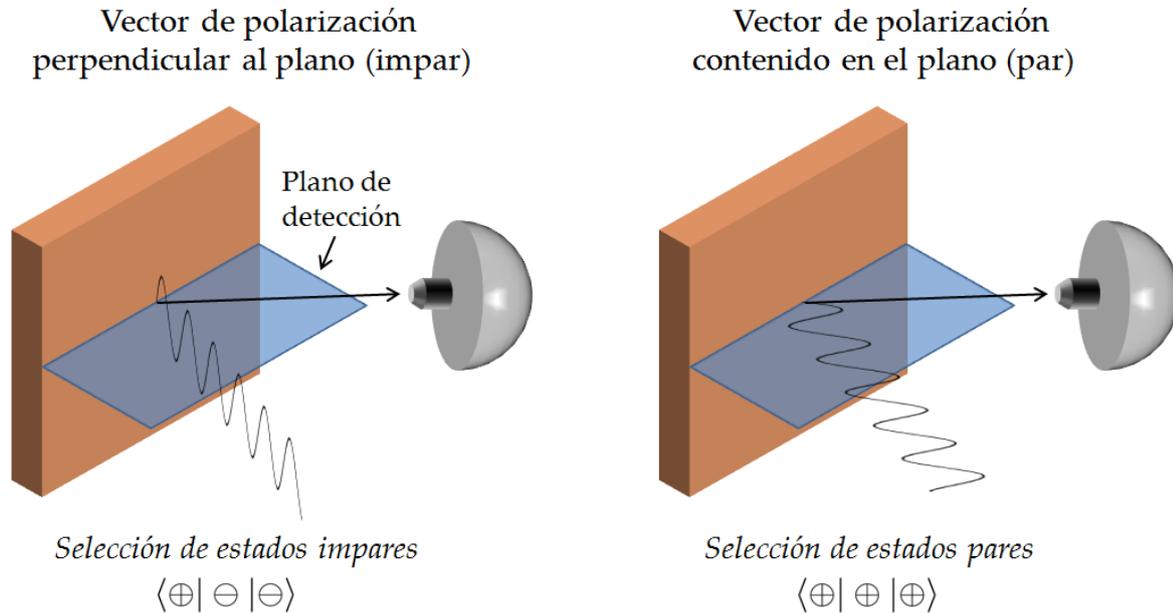
lo que nos indica que, seleccionada una energía de fotón, sólo tendremos acceso a estados iniciales cuyo momento inicial tenga una dirección que forme un ángulo máximo  $(\theta_f)_{max}$  respecto a la normal de la superficie.

En segundo lugar, la expresión 2.12 nos daba la relación entre el observable  $\theta_{out}$  y el momento paralelo del estado inicial, que es diferente según la energía de fotón seleccionada para nuestro experimento. De esta expresión se deduce que cuanto menor es la energía de fotón, menor es también el rango de valores de  $(\vec{k}_i)_{\parallel}$  al que tenemos acceso variando  $\theta_{out}$ , con lo que un grado de diferencia en el ángulo de detección, implica un paso más pequeño en el momento. Dicho de otro modo, la resolución en momento aumenta cuanto menor es la energía de fotón.

Por último, hemos de tener en cuenta la geometría de la detección en un experimento de ARUPS, puesto que la probabilidad del proceso está determinada por el elemento de matriz 2.3, que será no nulo sólo si la integral se evalúa sobre una función par, ya que se integra sobre todo el espacio. Cada una de las tres partes de  $M_{fi}$  tiene una simetría (par o impar) definida con relación al plano de detección (ver figura 2.4), siempre que éste se haga coincidir con un plano de simetría especular del cristal. La paridad de los estados de banda  $\psi_i$  y  $\psi_f$  en el sólido está determinada por su origen orbital, y siempre está bien definida (par o impar) respecto a un plano de simetría



especular. Por otra parte, cuando se usa luz polarizada linealmente, lo cual es habitual si se utiliza radiación sincrotrón, también el potencial vector  $\vec{A}$  posee simetría definida, y consecuentemente el operador dipolar  $H_{int}$ . Si el vector de polarización de la luz está contenido en el plano de detección, tiene simetría par. Si es perpendicular al plano de detección, será impar.



**Figura 2.4:** Dos posibles geometrías de detección usando luz polarizada linealmente. En cada una de ellas detectamos sólo la componente impar o sólo la componente par del estado inicial.

Dado que el estado final es par respecto al plano de detección en un punto lejos de la muestra (es decir, en el detector), también lo es en el cristal. Dicho de otro modo, sólo detectaremos transiciones a estados finales con simetría par respecto al plano de detección. Este hecho nos restringe los elementos de matriz no nulos a las combinaciones:

$$\begin{aligned} &\langle \oplus | \oplus | \oplus \rangle \\ &\langle \oplus | \ominus | \ominus \rangle \end{aligned}$$

donde se ha querido denotar con  $\oplus$  la configuración par y con  $\ominus$  la configuración impar. De este modo, seleccionando la paridad de  $H_{int}$  (lo cual hacemos utilizando una geometría u otra en el experimento, como se ve en la figura 2.4), somos capaces de detectar sólo la componente par o sólo la componente impar del estado inicial, con lo que no sólo tenemos acceso a un análisis de la paridad del estado  $\psi_i$ , sino que también podemos utilizar la geometría para filtrar señal de fotoemisión en espectros complicados

donde sólo interese analizar una parte de los mismos.

#### 2.1.4. Medida de la superficie de Fermi

La superficie de Fermi es el lugar geométrico de todos los puntos del espacio de momentos a los que corresponde un estado inicial con la energía de Fermi. Lógicamente, sólo contribuirán a formarla aquellas bandas que estén parcialmente llenas, y consecuentemente crucen el nivel de Fermi, que separa los estados ocupados de los desocupados. La morfología de la superficie de Fermi determinará muchas de las propiedades de un sólido, como por ejemplo el transporte o el magnetismo. En lo que concierne a esta tesis, como se verá en el capítulo 3, tomará especial relevancia la topología de la superficie de Fermi 2D de los estados de superficie allí analizados, y las implicaciones que ello tendrá en la interpretación de los mecanismos electrónicos asociados a una transición de fase con la temperatura.

En un experimento de ARUPS, seleccionada una energía de fotón, accedemos sólo a aquellos puntos de la superficie de Fermi del volumen a los que corresponde un momento inicial dado por la expresión 2.9, donde  $E_{kin}$  (ver relación 2.1) es en este caso  $h\nu - \Phi$ , puesto que la energía de ligadura del nivel de Fermi es cero por definición. Dicho de otro modo, la fracción de la superficie de Fermi a la que accedemos para una determinada energía de fotón, es el contorno que resulta de la intersección de la superficie de Fermi con la esfera de radio:

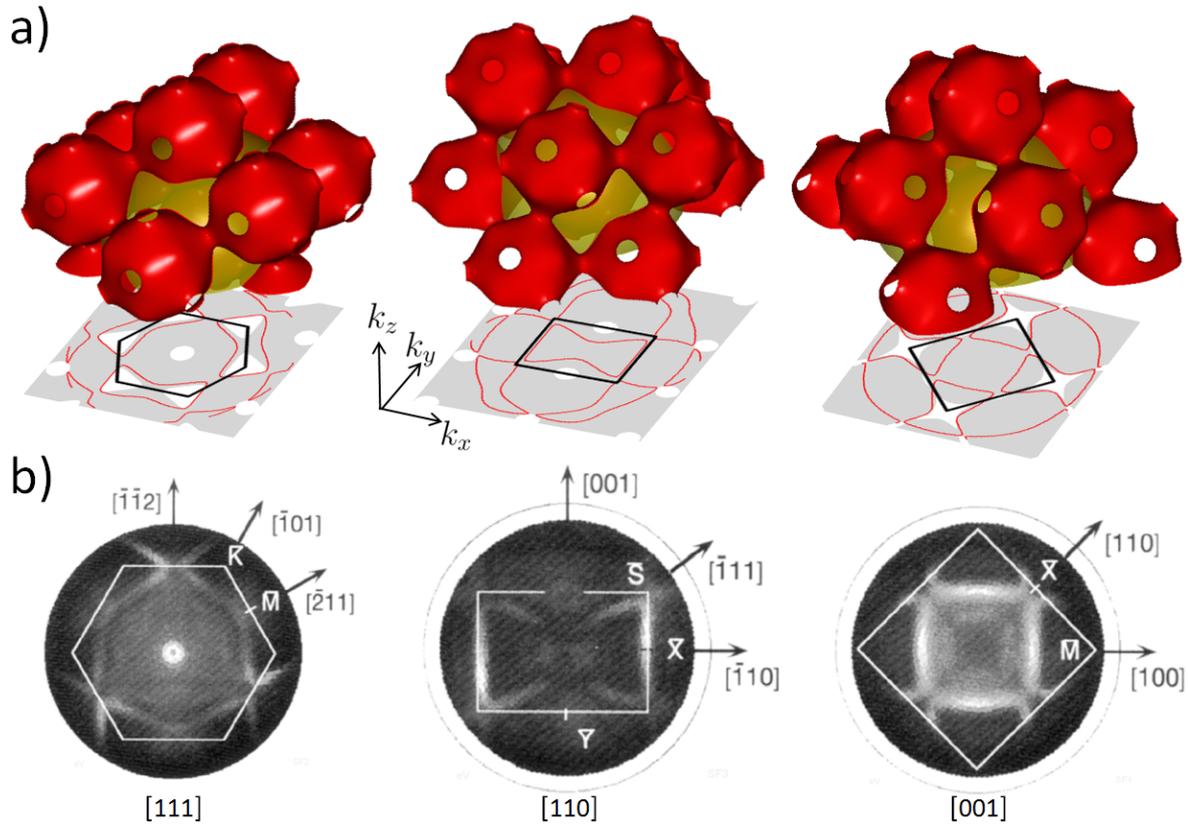
$$R(h\nu) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(h\nu - \Phi + V_0)} \quad (2.15)$$

Así pues, representando la intensidad de fotoelectrones detectados con energía cinética correspondiente a la energía de Fermi, para todos los ángulos de emisión, obtenemos un mapa parcial de la superficie de Fermi, que será la proyección del contorno antes mencionado en el plano de la superficie del cristal (ver figura 2.5(a)).

Es evidente pues que para obtener este mapa, tenemos que colocar el analizador sistemáticamente en todos los ángulos de emisión respecto a la muestra. Este procedimiento se hace o bien moviendo el analizador en los ángulos polar  $\theta$  y azimutal  $\phi$  respecto a la normal de la muestra (ver figura 2.3(a)), o bien cambiando la posición de la muestra respecto al analizador. Este último procedimiento es el que se utiliza cuando el analizador es inmóvil, que ha sido el caso en todas las superficies de Fermi presentadas en esta memoria. La intensidad allí representada para cada valor del momento paralelo, es típicamente la intensidad integrada en una ventana de energías alrededor de la energía de Fermi, cuya anchura suele equivaler a la resolución energética experimental.

La figura 2.5(a) está generada con el programa *ELAN* (Energy Level ANalyzer) de





**Figura 2.5:** a) El contorno rojo es la proyección del corte de la esfera de radio correspondiente a 21.2 eV de energía de fotón con la superficie de Fermi de volumen del Cu (objeto rojo en 3D). La proyección se ha hecho sobre las direcciones [111],[110] y [001] respectivamente, y se ha representado en color gris el área correspondiente a la proyección de las bandas de volumen. b) Intensidad experimental de fotoemisión integrada en una ventana en energía de 100 meV alrededor del nivel de Fermi para las superficies de Cu(111), Cu(110) y Cu(001), medidas a 21.2 eV de energía de fotón (tomadas de la referencia [1]). La primera zona de Brillouin está dibujada con línea blanca en la fila de abajo, y con línea negra en la fila de arriba.

cálculo y visualización de estructura electrónica de volumen desarrollado por Victor Joco [62], en el marco de su tesis doctoral [61]. El cálculo se realiza en este programa mediante un *modelo no-ortogonal de dos centros en la aproximación de electrones fuertemente ligados (tight binding) de Slater-Koster*.

### 2.1.5. Procesos Umklapp

La expresión 2.6 ha de ser tenida en cuenta a la hora de interpretar picos de fotoemisión procedentes de bandas de volumen, puesto que éstos pueden corresponder a estados, no con momento inicial  $\vec{k}_i$  sino  $\vec{k}_i + \vec{G}$ , con lo que la expresión 2.10 debería

reescribirse:

$$(\vec{k}_i)_\parallel = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \theta_{out} - (\vec{G})_\parallel \quad (2.16)$$

Éste es un proceso de *Umklapp*<sup>4</sup> *de volumen* que aparece intrínsecamente como consecuencia de la conservación de momento en la transición electrónica del proceso de fotoexcitación [64] en el volumen. Las transiciones directas observadas en metales, están generalmente dominadas por transiciones con  $(\vec{G})_\parallel = 0$ . Sin embargo, en presencia de una superficie reconstruida con una periodicidad diferente a la del volumen, el vector  $\vec{k}_f$  puede estar además afectado por un vector  $\vec{G}_s$  de la red recíproca de superficie, a la salida del electrón por la superficie, es decir,  $(\vec{k}_{out})_\parallel = (\vec{k}_f)_\parallel + \vec{G}_s$ , con lo que la expresión más general para 2.10 sería:

$$(\vec{k}_i)_\parallel = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \theta_{out} - (\vec{G})_\parallel - \vec{G}_s \quad (2.17)$$

donde  $\vec{G}_s$  da cuenta del proceso de *Umklapp de superficie* [3, 129], que es consecuencia de la difracción de los electrones fotoemitidos en el volumen al atravesar una superficie con una cierta superestructura.

Para un electrón observado en el vacío,  $(\vec{k}_{out})_\perp > 0$  y la conservación de la energía limita  $\vec{G}_s$  de acuerdo con la inecuación:

$$|(\vec{k}_f)_\parallel + \vec{G}_s| \leq \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \quad (2.18)$$

---

<sup>4</sup>Del alemán, plegado o doblado.



## 2.2. Difracción de rayos X de superficie (SXRD)

La difracción de rayos X de superficie (SXRD) es una técnica estructural extraordinariamente potente, que tiene una ventaja clara respecto a otras técnicas clásicas como LEED dinámico. La sonda utilizada son los rayos X en lugar de electrones, y su interacción con la materia es más débil que en el caso de los electrones. Es por tanto más sencilla de modelizar, puesto que se puede utilizar la *aproximación cinemática*. Por el contrario, para realizar experimentos de difracción de rayos X se requiere un difractómetro mucho más complejo que en el caso del LEED, y una fuente de rayos X que puede ser tan sofisticada como un sincrotrón. A continuación se resumen los conceptos más importantes relacionados con esta técnica. Para una descripción más detallada, se pueden consultar las referencias [37, 60, 108, 127].

### 2.2.1. Dispersión de rayos X

El hecho de que podamos realizar cristalografía con rayos X se debe a dos razones principales. Por un lado, los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda comparable a la distancia interatómica, y por otro, la dispersión de rayos X por un sistema periódico da lugar a un patrón de interferencia cuya distribución de intensidad posee máximos en direcciones bien definidas. Del análisis de esta distribución de intensidades obtendremos la información necesaria para deducir las posiciones atómicas.

En términos sencillos, la radiación electromagnética interacciona con las cargas presentes en un cristal (protones y electrones) induciendo en ellas una vibración de la misma frecuencia, que las convierte a su vez en dipolos oscilantes emisores de otro campo electromagnético, también de la misma frecuencia. En la práctica, sólo la nube electrónica contribuye a la dispersión, debido a su pequeña masa en comparación con la de los protones.

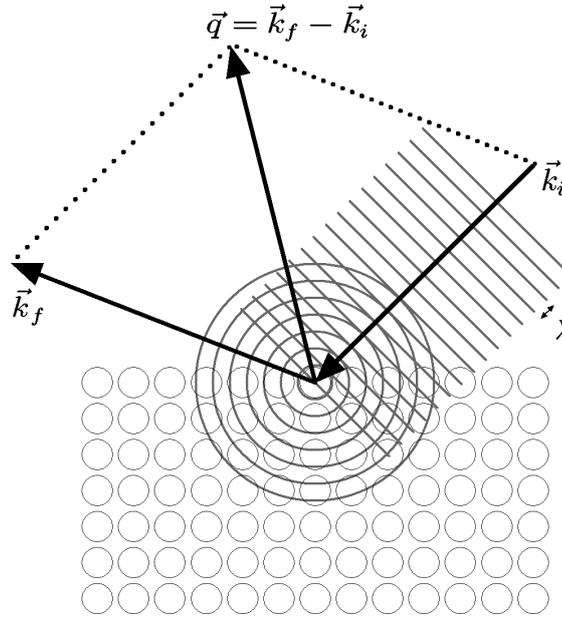
La figura 2.6 muestra el diagrama del proceso de dispersión de una onda plana de vector de onda  $\vec{k}_i$ , cuya amplitud en función de la posición  $\vec{r}$  del espacio escribimos como:

$$A_{inc} = A_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (2.19)$$

La fórmula clásica de Thomson [127] para la amplitud en un punto  $\vec{R}$  de la onda esférica que emana de un electrón en la posición  $\vec{r}_e$  tras convertirse en un dipolo después de la interacción con la onda plana incidente es:

$$A_{esf} = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_e} \quad (2.20)$$

donde  $e$  y  $m$  son respectivamente la carga y la masa del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz, y  $\vec{q}$  es el *vector de transferencia de momento*, definido como la diferencia entre el vector de onda saliente  $\vec{k}_f$  y el vector de la onda plana inicial  $\vec{k}_i$ . La definición del vector  $\vec{q}$  es de gran importancia en cristalografía, y tendremos ocasión en lo que sigue de verlo aparecer frecuentemente.



**Figura 2.6:** Dispersión de una onda plana de rayos X por un electrón del cristal que se convierte en un dipolo emisor de una onda esférica. Los vectores de onda incidente y dispersada tienen ambos módulo  $2\pi/\lambda$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X.  $\vec{q}$  es el vector de transferencia de momento.

En la *aproximación cinemática*, ignoramos los procesos inelásticos como la absorción o cualquier otra modificación del haz incidente dentro del cristal. Así pues, y en virtud del principio de superposición, podemos extender la ecuación 2.20 al conjunto de electrones presentes en un átomo, simplemente sumando las contribuciones individuales. Como los electrones no están fijos en el espacio, se representan por su distribución de densidad electrónica  $\rho(\vec{r}')$ , con lo que la suma de las contribuciones se convierte en una integral. La amplitud  $A_{atom}$  de la onda dispersada por todos los electrones de un átomo del cristal, se escribirá<sup>5</sup>:

$$A_{atom} = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}') e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j + \vec{r}')} d^3r' = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} f(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)} \quad (2.21)$$

En esta expresión hemos introducido la cantidad  $f(\vec{q})$ , denominada *factor de forma*

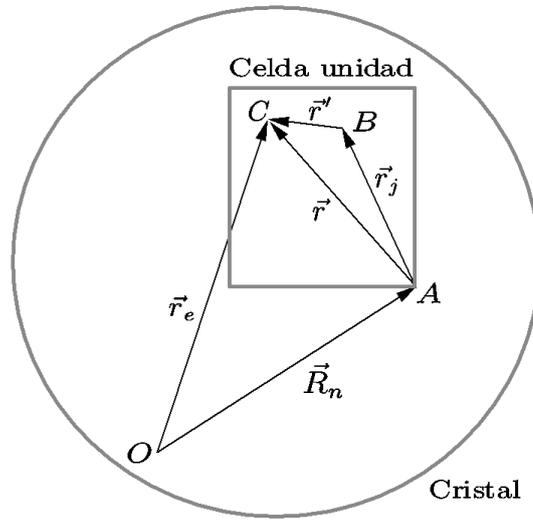
<sup>5</sup>Véase la figura 2.7 para conocer el significado de cada vector de posición.



atómico:

$$f(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}') e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} d^3r' \quad (2.22)$$

Cada elemento de la tabla periódica tiene su *factor de forma atómico* y está tabulado en la literatura [51]. Como se puede ver, el significado matemático del factor de forma atómico no es más que la transformada de Fourier de la densidad electrónica atómica. Normalmente el factor de forma atómico se da en función del módulo de  $\vec{q}$ , dado que la función de distribución electrónica se puede considerar esféricamente simétrica, aproximación que es más que suficiente para un experimento típico de cristalografía donde el principal objetivo es extraer las posiciones atómicas.



**Figura 2.7:** Definición de los vectores del espacio real utilizados en el texto. El punto  $O$  es el origen del sistema de coordenadas del cristal al que podemos referir nuestro detector. El punto  $A$  es el origen de la  $n$ -ésima celda unidad, el punto  $B$  es el  $j$ -ésimo átomo de esa celda, y el punto  $C$  es un electrón perteneciente al  $j$ -ésimo átomo de la  $n$ -ésima celda unidad.

Consideremos ahora la dispersión producida por toda la celda unidad, compuesta por  $N_c$  átomos. La amplitud de la onda dispersada por toda la celda se obtendrá nuevamente sumando la contribución de cada átomo de la celda:

$$A_{celda} = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_n + \vec{r}_j)} = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} F(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} \quad (2.23)$$

donde hemos introducido una nueva cantidad, el *factor de estructura*, de gran importancia en cristalografía:

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.24)$$

que es también una transformada de Fourier, esta vez de la densidad electrónica en toda la celda unidad. En efecto, reescribiendo la expresión 2.24, obtenemos:

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_c} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \rho_j(\vec{r}') e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} d^3r' \right) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (2.25)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  es una suma sobre las contribuciones atómicas de la celda unidad:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_c} \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.26)$$

En última instancia, los *factores de estructura* contienen toda la información estructural del cristal, es decir, las posiciones atómicas dentro de la celda unidad.  $F(\vec{q})$  es un número complejo en general. Si en un experimento midiéramos el módulo y la fase de los factores de estructura para todos los puntos del espacio recíproco, podríamos directamente determinar la estructura del cristal simplemente haciendo la transformada de Fourier inversa y así obtener la densidad electrónica en la celda unidad. Pero en un experimento real típico de cristalografía, no sólo no se mide la fase de  $F(\vec{q})$ , sino que además es imposible medir todos los factores de estructura porque su número es infinito.

Sin embargo, en un cristal la celda unidad se repite periódicamente, lo que hace que la intensidad difractada se concentre en ciertas direcciones más que en otras. En efecto, si consideramos la expansión de la celda unidad en tres direcciones linealmente independientes del espacio  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$ , podemos expresar el vector de posición de cada celda como combinación lineal de estos vectores:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.27)$$

Llamando  $N_1, N_2$  y  $N_3$  al número de veces que se repite la celda en cada dirección, la amplitud de la onda dispersada para todas las celdas se puede obtener sumando sobre la expresión 2.23:

$$A_{cristal} = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i\vec{q}\cdot n_1 \vec{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i\vec{q}\cdot n_2 \vec{a}_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\vec{q}\cdot n_3 \vec{a}_3} \quad (2.28)$$

Para obtener la intensidad sólo tenemos que calcular el cuadrado del módulo de la amplitud. Sabiendo que el sumatorio está resuelto usando la fórmula  $\sum_{n=0}^{N-1} e^{inx} = \frac{e^{Nx}-1}{e^x-1}$ , se puede deducir con cálculo sencillo la expresión para la *intensidad dispersada*, que



finalmente queda:

$$I(\vec{q}) = |A_{cristal}|^2 = \left( A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \right)^2 |F(\vec{q})|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_1\vec{q}\cdot\vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{q}\cdot\vec{a}_1\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_2\vec{q}\cdot\vec{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{q}\cdot\vec{a}_2\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_3\vec{q}\cdot\vec{a}_3\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{q}\cdot\vec{a}_3\right)} \quad (2.29)$$

De esta expresión se deduce que encontraremos un máximo de la intensidad en aquellos valores del momento transferido  $\vec{q}$  que cumplan las llamadas *condiciones de Laue*:

$$\begin{aligned} \vec{q}\cdot\vec{a}_1 &= 2\pi h \\ \vec{q}\cdot\vec{a}_2 &= 2\pi k \\ \vec{q}\cdot\vec{a}_3 &= 2\pi l \end{aligned} \quad (2.30)$$

siendo  $h$ ,  $k$  y  $l$  números enteros. Del mismo modo, cuanto mayores sean los números  $N_1$ ,  $N_2$  y  $N_3$ , es decir, el número de celdas unidad implicadas en el proceso de dispersión, más se concentrará la intensidad en estas direcciones privilegiadas. Estos picos de intensidad son los llamados *picos de Bragg*.

Se puede demostrar que el vector  $\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  expresado en términos de  $h$ ,  $k$  y  $l$ , satisfará la condición 2.30 si los vectores  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  y  $\vec{b}_3$  se escriben como:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.31)$$

La red obtenida como expansión de los vectores  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  y  $\vec{b}_3$  es la definición del *espacio recíproco*, que es un concepto central en cristalografía. Toda terna de constantes  $hkl$  se denominan *índices de Miller*, y definen una dirección del espacio recíproco a la que se puede acceder cambiando la dirección de incidencia de la radiación con respecto al cristal, y cambiando la posición del detector.

La expresión 2.29 nos indica que la intensidad dispersada se distribuye en las direcciones del espacio siguiendo un patrón. Sabiendo que la función  $\frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2(x)}$  toma como máximo el valor  $N$ , el valor que toma la intensidad en los máximos del patrón, expresado  $\vec{q}$  en términos de los índices de Miller, es:

$$I_{hkl} = \left| A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} F(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) N_1 N_2 N_3 \right|^2 \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.32)$$

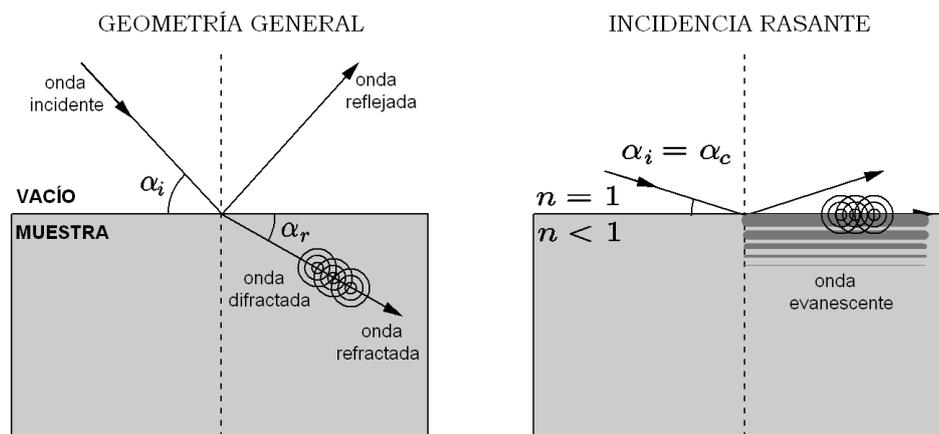
Éste es un importante resultado que establece que la intensidad de la radiación difractada para cualquier vector  $\vec{q}$ , es proporcional al cuadrado del módulo de la correspondiente componente de Fourier de la densidad electrónica en la celda unidad, y por tanto, tenemos acceso a información estructural a partir de la medida de esa intensidad.

Hemos visto pues que midiendo el módulo y la fase de los factores de estructura, mediante transformada de Fourier inversa es posible obtener toda la información estructural en la celda unidad. Sin embargo, como las intensidades sólo proveen información sobre el módulo de  $F_{hkl}$ , nos enfrentamos al llamado *problema de las fases* en cristalografía, es decir, cómo obtener esa información estructural perdida en el experimento, de forma indirecta al menos. Durante el desarrollo de este trabajo, veremos en qué forma se puede abordar este problema y cómo es posible obtener una gran cantidad de información a partir de la intensidad de rayos X difractada por el objeto dispersor, que en nuestro caso será una superficie.

### 2.2.2. Cristalografía de superficies: difracción en 2D

Imaginemos que tenemos un haz de rayos X que ilumina un área de  $1 \text{ mm}^2$  en una superficie cuya estructura cristalina queremos determinar. A modo de estimación, el número de átomos de la superficie representa sólo una diezmillonésima parte del número de átomos del volumen bajo ese área, para una penetración típica de los rayos X de  $10^4 \text{ \AA}$ . Por tanto, la señal proveniente de la dispersión de los átomos superficiales es insignificante respecto a la señal del volumen. Sin embargo se puede cambiar la geometría de la incidencia de la luz de manera que aumentemos la sensibilidad superficial.

La *geometría de incidencia rasante* nos da la oportunidad de eliminar gran parte de la señal del volumen usando el fenómeno de *reflexión total*.



**Figura 2.8:** Fenómenos ópticos de los rayos X en su interacción con la muestra. Se representa el orden 0 de difracción como la onda reflejada por analogía con el rango del visible. Éste es el orden de difracción en el que no existe transferencia de momento paralelo.

En la figura 2.8 se muestra el ángulo de la onda refractada  $\alpha_r$  correspondiente al



ángulo de incidencia  $\alpha_i$ . La relación entre ambos viene dada por la *ley de Snell*:

$$n_1 \cdot \cos \alpha_i = n_2 \cdot \cos \alpha_r \quad (2.33)$$

y nos indica que ambos ángulos no son iguales debido al cambio de *índice de refracción* al pasar del vacío ( $n_1 = 1$ ) a la muestra ( $n_2 < 1$ ). Existe pues un *ángulo crítico*  $\alpha_c$  por debajo del cual el coseno de  $\alpha_r$  es mayor que la unidad, con lo que la onda refractada no penetra en la muestra, sino que viaja paralela a la superficie y va acompañada de una onda *evanescente* que se atenúa exponencialmente hacia el interior de la muestra.

Como es obvio, el ángulo crítico cumple la condición  $\cos \alpha_c = n_{muestra}$  y está en el rango  $0.1^\circ < \alpha_c < 0.6^\circ$  para la mayoría de los materiales, dado que el índice de refracción de un sólido es menor que la unidad para longitudes de onda de rayos X [60], en una cantidad dada por la expresión:

$$n_{muestra} = 1 - \frac{\lambda^2 e^2 F(0)}{2\pi m c^2 V} \quad (2.34)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $c$  es la constante de la velocidad de la luz,  $m$  y  $e$  son la masa y la carga del electrón,  $F(0)$  es el factor de estructura evaluado en  $\vec{q} = 0$ , y  $V$  es el volumen de la celda unidad del sólido. En otras palabras, cuanto más denso sea nuestro material, menor es  $V$  y consecuentemente, mayor es el ángulo crítico de incidencia.

Una vez sabemos que podemos tener una señal significativa proveniente de la superficie, vamos a particularizar el formalismo de la difracción de rayos X al caso de dos dimensiones. La literatura está repleta de buenos textos sobre el tema. Como ejemplo, se pueden consultar las referencias [108] y [37] con diferente grado de complejidad. La superficie de un cristal se caracteriza por una celda unidad que es periódica sólo en las direcciones  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ . Como vimos para el caso general 3D, la expresión 2.29 nos da un patrón de difracción con picos en las posiciones del espacio recíproco  $\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  en los que los índices de Miller  $hkl$  son enteros. Esta situación se ilustra en la figura 2.9(a). Consideremos ahora el caso de un cristal que no se extiende infinitamente en el espacio sino que está truncado por una superficie, y consideremos  $\vec{a}_3$  perpendicular al plano de la superficie. Si nos colocamos en una dirección del espacio recíproco que cumple las condiciones de Laue en el plano (es decir, con  $h$  y  $k$  fijos), la expresión para la intensidad difractada 2.29, es una variable continua de la componente de  $\vec{q}$  perpendicular a la superficie, es decir,  $q_z$ . En los puntos en los que se satisface la tercera condición de Laue  $q_z a_3 = 2\pi l$ , también tendremos una divergencia en la intensidad, pero cuando  $q_z a_3 \neq 2\pi l$ , podemos asumir  $N_3 \rightarrow \infty$  para representar el hecho de tener

un cristal *semiinfinito*. En tal caso,

$$\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_3q_z a_3\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}q_z a_3\right)} \rightarrow \frac{1}{2\sin^2\left(\frac{1}{2}q_z a_3\right)} \quad (2.35)$$

y la intensidad a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie para puntos que cumplen  $\vec{q} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h$  y  $\vec{q} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k$ , es:

$$I_{hk}(q_z) = \left| A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} F(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + q_z) N_1 N_2 \right|^2 \frac{1}{2\sin^2\left(\frac{1}{2}q_z a_3\right)} \quad (2.36)$$

Ésta es la expresión de los llamados *husos de difracción*<sup>6</sup> en el espacio de momentos, y están representados en la figura 2.9(c) para un cristal semiinfinito. El hecho de tener una superficie limitando el volumen, nos ha dado pues como resultado una modulación en la intensidad difractada variando continuamente el índice  $l$ , aunque siga habiendo una singularidad para  $l$  enteros. El caso ideal de una monocapa 2D aislada se representa en la figura 2.9(b). Al no existir el vector  $\vec{a}_3$ , no tenemos condición de Laue para la componente  $z$  del momento transferido  $\vec{q}$ , y por tanto, la intensidad a lo largo de un huso de difracción para  $h$  y  $k$  fijos es constante e independiente de  $q_z$ .

En el caso de tener una periodicidad diferente en la superficie que en el volumen, tendremos en el espacio de momentos husos de difracción en valores de  $h$  y  $k$  fraccionarios. Esta situación está ilustrada en la figura 2.9(d), en la que la superficie consta de dos tipos diferentes de átomos, haciendo que la celda unidad de superficie sea mayor que la del volumen en una dirección. Por este motivo, en el espacio recíproco aparecen husos de difracción en valores no enteros de  $h$  y  $k$ . La intensidad observada para estos husos procede enteramente de la capa de superficie.

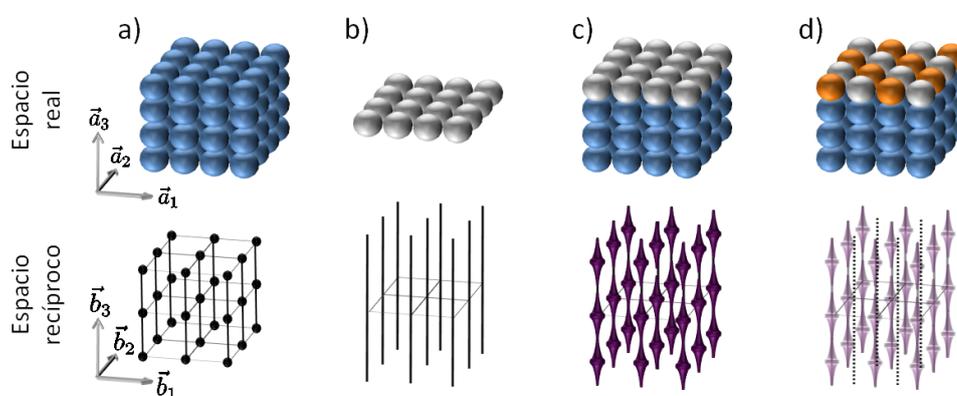
Este último caso es el que se da en general en un experimento de cristalografía de superficie, y por tanto podemos extraer información tanto de los husos de volumen como de los husos fraccionarios. En general, en un experimento se adquieren tres conjuntos de datos:

- **Husos enteros**, también llamados *CTR (Crystal Truncation Rods)*: Intensidad a lo largo de los husos correspondientes a reflexiones del volumen ( $h$  y  $k$  enteros). Debido a la limitada penetración de los rayos X en el volumen en la geometría de incidencia rasante, la intensidad a lo largo de estos husos procede tanto de la superficie como de las últimas capas del volumen, y contienen información de la posición relativa de los átomos de la celda unidad de superficie respecto a la de volumen.

<sup>6</sup>El nombre en inglés para huso es “rod”.



- **Husos fraccionarios:** Intensidad a lo largo de los husos correspondientes a reflexiones de la periodicidad puramente de la superficie ( $h$  y  $k$  no enteros). Informan de la cristalografía de la celda unidad de superficie.
- **Intensidad en el plano (*in-plane*):** Intensidad difractada en puntos del espacio recíproco ( $h, k, q_z \approx 0$ ), es decir, para valores del índice de Miller  $l$  muy bajos, cubriendo la mayor cantidad posible de parejas ( $h, k$ ). Informa sobre la proyección en el plano de la densidad electrónica en la celda unidad y suele usarse para deducir los desplazamientos laterales de los átomos de superficie, como veremos más adelante con la construcción de los *mapas de Patterson*.



**Figura 2.9:** Morfología del espacio recíproco en diferentes situaciones de dispersión en el espacio real. a) La dispersión 3D del volumen de un cristal da lugar a picos de difracción sólo en valores enteros de  $h$ ,  $k$  y  $l$ . b) Dispersión hipotética de una capa atómica 2D aislada. Se observaría intensidad de difracción sólo para valores enteros de  $h$  y  $k$ , siendo continua en  $l$ . c) La difracción del volumen en ausencia de simetría translacional en el eje Z debido al truncado de la superficie, da lugar a husos de difracción en valores enteros de  $h$  y  $k$  con picos en  $l$  enteros, aunque encontramos intensidad no nula en el resto de valores de  $l$  debido a la interferencia de la difracción de la superficie con la del volumen. d) Cuando la superficie posee una superestructura con periodicidad distinta a la del volumen, además de los husos mencionados en (c), aparecen husos en posiciones fraccionarias de  $h$  y  $k$ .

### 2.2.3. Efecto de la temperatura, ocupación parcial y rugosidad superficial en los factores de estructura

En el formalismo de la difracción de rayos X que hemos visto hasta ahora, las posiciones atómicas dentro de la celda unidad determinaban el valor de los factores de estructura, cuyo módulo en última instancia es lo que medimos en un experimento. Sin embargo, en los factores de estructura contribuyen otras características de los sistemas reales, como el hecho de que los átomos no están en posiciones fijas debido a la vibración térmica. Este hecho se tiene en cuenta mediante la inclusión del *factor de Debye-Waller* [127]. Éste es un factor exponencial que habrá que multiplicar a cada factor de forma atómico, y cuya expresión es:

$$e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_j^2 \rangle} \equiv e^{-\frac{B_j(T)}{16\pi^2} q^2}$$

donde  $q$  es el módulo del momento transferido y  $\langle u_j^2 \rangle$  es el desplazamiento cuadrático medio de la vibración del átomo  $j$  a lo largo de la dirección del momento transferido correspondiente. Dado que la amplitud de la vibración depende de la temperatura, se ha englobado el desplazamiento cuadrático medio en el parámetro  $B_j$ , llamado *factor de temperatura*, y será un parámetro adicional a la posición atómica, que habremos de tener en cuenta en el cálculo de los factores de estructura. De esta manera, la expresión 2.24 queda:

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) e^{-\frac{B_j(T)}{16\pi^2} q^2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.37)$$

En general,  $B_j$  es un tensor con seis componentes independientes para describir vibraciones térmicas anisotrópicas. En la práctica, dependiendo de lo precisos que sean nuestros datos experimentales, será posible deducir un solo factor  $B$  isotrópico por cada átomo, o quizás distinguir entre vibración en el plano y fuera del plano. Se puede dar el caso también de que los átomos de la superficie tengan un factor de temperatura mayor que los del volumen, debido a que los átomos de la superficie tienen menos vecinos que los del volumen. Por ejemplo, se ha hallado [106] que los átomos de la superficie de Au(110) tienen un valor  $\langle u_j^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  de  $0.13 \pm 0.03$  Å a temperatura ambiente, comparado con  $0.084$  Å para los átomos del volumen.

Otro parámetro que debe tenerse en cuenta en el cálculo teórico de los factores de estructura es el *parámetro de ocupación*. Este parámetro sólo afecta a los factores de estructura de la celda unidad de superficie, en la que puede darse el caso de que no todas las posiciones estén totalmente ocupadas, es decir, pueden existir en la misma superficie, celdas con una determinada posición atómica ocupada, y otras celdas con



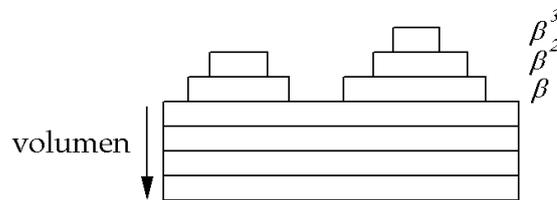
esa misma posición desocupada. Matemáticamente se trataría simplemente de aplicar un factor multiplicativo  $\theta$  en la expresión 2.37, que pueda variar de 0 a 1 para cada átomo de la celda unidad de superficie:

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q)\theta_j e^{-\frac{B_j(T)}{16\pi^2} q^2} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.38)$$

La inclusión de este parámetro es importante para la descripción de fases desordenadas con la temperatura, como será el caso en el sistema que veremos en este trabajo.

Por último, es importante tener en cuenta la *rugosidad* de una superficie. Ya hemos visto el efecto que tiene sobre los husos de difracción el hecho de que nuestro cristal esté truncado por la superficie. Pero al mismo tiempo, en un sistema real, la superficie no es un sistema  $2D$  perfecto, sino que las áreas de la superficie que pueden considerarse perfectas desde el punto de vista de la difracción, son finitas. Este hecho también afecta a la forma de un huso de difracción [107].

Varios son los modelos desarrollados para modelizar la rugosidad superficial. El que se ha utilizado en este trabajo es el llamado *modelo  $\beta$* , en el que un nivel  $n$  de superficie tiene una ocupación  $\beta^n$ , siendo  $\beta$  un parámetro que toma valores entre 0 y 1 (ver figura 2.10).



**Figura 2.10:** Rugosidad superficial según el modelo  $\beta$ .

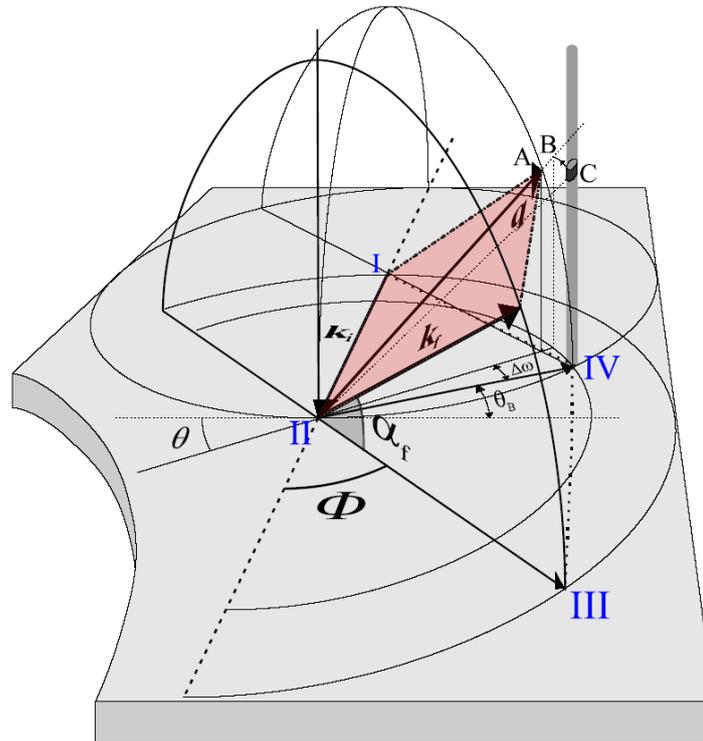
Para el caso sencillo ilustrado en la figura 2.10, y asumiendo que cada capa consiste en una celda unidad completa, es sencillo deducir el factor  $R$  de rugosidad por el que los factores de estructura se ven atenuados (ver ref. [107]). Para cristales no cúbicos, o cuando la ocupación en la celda unidad varía para cada capa, el cálculo es más complicado. Sin embargo, una fórmula que es válida en muchos casos es:

$$R = \frac{1 - \beta}{\sqrt{(1 - \beta)^2 + 4\beta \sin^2 \frac{\pi(l - l_{Bragg})}{N_{capas}}}} \quad (2.39)$$

donde  $l_{Bragg}$  es el índice de Miller  $l$  del pico de Bragg más próximo a  $l$  y  $N_{capas}$  es el número de capas en la celda unidad de volumen [125].

### 2.2.4. Geometría del difractómetro y medida experimental de los factores de estructura

El estudio cristalográfico del sistema que se presenta en este trabajo fue realizado en la línea *ID3* del laboratorio europeo de radiación sincrotrón (ESRF), que posee un difractómetro de 6 círculos (ver figura 2.20) diseñado para adquirir la intensidad difractada mediante la llamada *geometría de eje Z*.



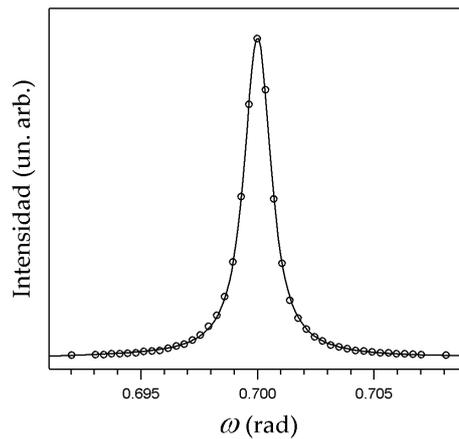
**Figura 2.11:** Esquema de los movimientos que son necesarios para medir un punto de un huso de difracción usando la *geometría de eje Z*. Por razones de claridad, el ángulo de incidencia  $\alpha_i$  se ha puesto a cero. El barrido  $\Delta\omega$  es igual a la diferencia  $\theta - \theta_B$  en el dibujo (Figura tomada de la referencia [113]).

En la figura 2.11 se representan los ángulos y vectores involucrados en este modo de detección. Los rayos X con vector de onda  $\vec{k}_i$  inciden sobre la superficie con un ángulo  $\alpha_i$ . Ajustando los ángulos  $\Phi$  y  $\alpha_f$  del detector, se puede medir la radiación dispersada en la dirección  $\vec{k}_f$ , accediendo así a la posición  $\vec{q} \equiv \vec{k}_f - \vec{k}_i$  del espacio recíproco. Como la dirección de los rayos X está fija en el espacio real, para alcanzar una posición que cumpla las condiciones de Laue,  $\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + \vec{q}_z$ , se hace un barrido rotando el cristal<sup>7</sup> alrededor del eje normal a la superficie ( $\omega - scan$ ). En el proceso de medida de un huso de difracción, debemos hacer que el extremo del vector  $\vec{q}$  siga la línea perpendicular

<sup>7</sup>En realidad, no necesitaríamos rotar el cristal si pudiéramos cambiar la energía de fotón, pero no es el caso.

a la superficie correspondiente al huso en cuestión. En la figura 2.11 se muestra la configuración de la dispersión para  $\vec{q}_{hk0}$  a través del paralelogramo (I,II,III,IV). Para subir a través del huso, es decir, para cambiar sólo  $q_z$ , primero ajustamos el ángulo de salida  $\alpha_f$  en algún valor. Esta maniobra lleva el extremo de  $\vec{q}$  al punto A. Proyectando  $\vec{q}$  en la superficie, queda claro que la proyección en el plano,  $\vec{q}_{\parallel}$ , no es lo suficientemente grande. Este hecho se compensa ajustando  $\Phi$ , que mueve el extremo de  $\vec{q}$  a la posición B. Como lo que queremos es posicionar  $\vec{q}$  en el punto C, tenemos también que girar la orientación de la muestra la cantidad  $\Delta\omega$ .

Para medir la *intensidad integrada*, es decir, la intensidad de la difracción en un  $q_z$  dado, hemos tenido que ajustar los ángulos  $\alpha_i$ ,  $\alpha_f$  y  $\Phi$ . La muestra se ha rotado entonces en  $\omega$  barriendo la intensidad de difracción manteniendo el detector fijo. Esto nos da un perfil de intensidad que se puede integrar sumando simplemente el área bajo la curva o ajustándola por ejemplo a un perfil adecuado como el gaussiano, lorentziano o convolución de ambos (ver figura 2.12).



**Figura 2.12:** Los círculos representan la intensidad medida en el detector a lo largo de un barrido girando la muestra (ángulo  $\omega$ ). La curva corresponde a un punto de un huso de difracción. La línea continua es el ajuste de la medida experimental a un perfil Voigt.

Para extraer el factor de estructura de la intensidad integrada de una curva como la de la figura 2.12 correspondiente a una reflexión  $(h, k, l)$ , se han de hacer una serie de correcciones. En efecto, la geometría de detección de nuestro detector hace que los puntos de un huso de difracción se midan en diferentes configuraciones angulares, lo que afecta a la polarización de la luz detectada, la resolución angular con la que se integran los fotones, etc. La descripción de todas las correcciones necesarias para extraer los factores de estructura de las intensidades integradas usando un difractómetro de 6 círculos en la geometría de eje Z, se puede encontrar en la referencia [124]. Hay cuatro tipos de correcciones:

- **Corrección de polarización:** El hecho de estar midiendo en una dirección de dispersión  $\vec{q}$  que no necesariamente es la vertical, hace que tengamos que introducir un factor de corrección:

$$C_{pol} = (\cos \alpha_f \sin \Phi)^2 + (\cos \alpha_i \cos \Phi \cos \alpha_f - \sin \alpha_i \sin \alpha_f)^2 \quad (2.40)$$

- **Corrección de Lorentz:** Consiste en aplicar el *factor de Lorentz*, que es un factor geométrico que tiene en cuenta que el tiempo necesario para acceder a una reflexión de Bragg desde un punto del espacio recíproco, no es constante sino que varía con la posición de éste y la dirección de detección. Su valor es:

$$C_{lor} = \frac{1}{\cos \alpha_i \sin \Phi \cos \alpha_f} \quad (2.41)$$

- **Corrección de área iluminada:** Como consecuencia de tener un sistema de colimación del haz incidente (rendija de entrada) y una aceptación finita en el detector (rendija de salida), el área efectiva de la muestra que contribuye a la señal está definida. Este factor tiene la expresión:

$$C_{area} = \frac{1}{\sin \Phi \cos(\alpha_f - \alpha_i)} \quad (2.42)$$

- **Corrección de la resolución del detector:** Se debe a que el detector ve el huso de difracción desde diferentes ángulos. Cuanto mayor es el ángulo de salida, menor es la porción del huso que se acepta en el detector. El valor de esta corrección es:

$$C_{res} = \cos \alpha_f \quad (2.43)$$

Con todo, la expresión para los factores de estructura en términos de la intensidad es:

$$F_{hkl} \propto \sqrt{\frac{I_{hkl}}{C_{pol} \cdot C_{lor} \cdot C_{area} \cdot C_{res}}} \quad (2.44)$$

Otras correcciones se han de aplicar al tiempo que se hace el experimento, como la normalización de cada barrido al flujo de fotones, que decrece con el tiempo. En la línea *ID3* del ESRF, este valor se registra en un monitor situado antes de la campana experimental. También la degradación temporal de la calidad de la muestra repercute en la intensidad de difracción. Para compensar este efecto, que puede ser importante dado el número de horas que puede llevar el experimento, se normaliza la intensidad con el área integrada de una medida sistemática de una reflexión de referencia.



### 2.2.5. Obtención de un modelo

La obtención de una estructura atómica a partir del conjunto de datos tomados en un experimento de difracción de rayos X de superficie, es un caso de lo que se conoce como *problema inverso*, en donde se tienen que deducir las propiedades de un sistema a partir de sus efectos. A menudo sólo tenemos acceso a un conjunto limitado de estos efectos. En el caso de la difracción de rayos X, ya hemos visto que sería necesario medir la amplitud y la fase de los factores de estructura para todos los ángulos de dispersión y así poder determinar de manera directa la estructura del sistema dispersor (en nuestro caso, una superficie) mediante transformada de Fourier inversa. Sin embargo, en un experimento típico de SXRD, sólo tenemos acceso a la amplitud de algunas reflexiones de las infinitas posibles, con lo que nos vemos forzados a recurrir a algún procedimiento indirecto, aunque esto implique una cierta ambigüedad en el resultado obtenido. Este contratiempo, mencionado anteriormente como el *problema de las fases*, no nos impide sin embargo extraer una gran cantidad de información, que nos llevará en última instancia a la obtención de un modelo fiable.

Una vez tenemos el conjunto de datos, si bien no podemos obtener la estructura atómica directamente, sí podemos proponer un modelo cuyos parámetros habremos de ajustar mediante *refinamiento por mínimos cuadrados* para determinar el conjunto óptimo de posiciones atómicas (con barras de error) que están de acuerdo con las observaciones. El procedimiento que se propone en este trabajo para llevar a cabo este refinamiento, es la *Evolución Diferencial* [131], que es un caso particular de *Algoritmo Genético* de tipo *evolucionario*, frente a otros algoritmos clásicos empleados en este tipo de problemas como el método de *Levenberg-Marquardt* o el *calentamiento simulado (simulated annealing)* [125]. Más adelante se explicará en detalle la filosofía de funcionamiento del algoritmo genético usado en este trabajo<sup>8</sup>.

Independientemente del procedimiento de ajuste usado, la complejidad del mismo hace necesario que restrinjamos el número de parámetros libres en nuestro modelo de partida con la mayor cantidad de información adicional. Por ejemplo, no todas las posiciones atómicas están permitidas en la celda unidad, simplemente por razones de simetría. Una gran herramienta de información la ofrece la construcción de los *diagramas de Patterson* [97]. Es aquí donde haremos por primera vez uso del conjunto de medidas en el plano (in-plane). Para un cierto conjunto de factores de estructura medidos en el plano (a  $q_z$  constante y típicamente próximo a cero), la función de

---

<sup>8</sup>Los algoritmos genéticos se han empleado anteriormente con éxito en el refinamiento de un modelo cristalográfico a partir de datos de otras técnicas como LEED dinámico [87, 122].

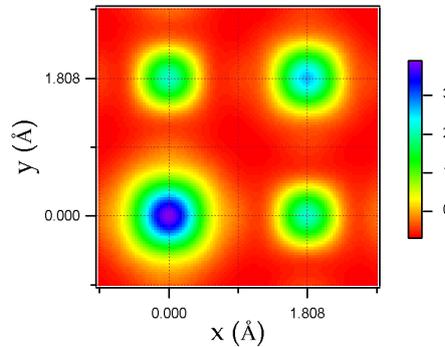
Patterson en  $2D$  es una función de correlación que se escribe:

$$P(x, y) = \int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \rho(r_x, r_y) \rho(r_x + a_1x, r_y + a_2y) dr_x dr_y \quad (2.45)$$

donde  $x$  e  $y$  son las coordenadas fraccionarias de los puntos del espacio real relativas a los vectores  $\vec{r}_x$  y  $\vec{r}_y$  que expanden la celda unidad de superficie. Invirtiendo la expresión 2.25, la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  se puede expresar también como transformada de Fourier de los factores de estructura. Haciendo uso de este hecho, la expresión 2.45 se puede entonces escribir:

$$P(x, y) \propto \sum_{hk} |F_{hk}|^2 \cos 2\pi(hx + ky) \quad (2.46)$$

La función de Patterson se suele representar en un mapa de contornos o en un mapa de escala de colores en el espacio real de la celda unidad como el de la figura 2.13. Dado que se trata de una función de correlación, la información que podemos extraer de ella está relacionada con cuan frecuente es una distancia interatómica en la celda unidad de superficie. Un pico positivo en  $P(x, y)$  en el punto  $(x_0, y_0)$  implica que dos o más átomos de la estructura están separados por el vector  $(x_0, y_0)$ . Por supuesto, el máximo de la función estará en  $(0, 0)$  puesto que todo átomo está a una distancia 0 de sí mismo (distancia más frecuente).



**Figura 2.13:** Diagrama de Patterson de la superficie de Cu(100) calculado con los factores de estructura en el plano para  $l = 0.25$  en el área de la celda unidad de superficie. El número de parejas  $(h, k)$  incluidas en el cálculo es de 25.

Una estructura con  $n$  átomos tiene  $\frac{1}{2}n(n - 1)$  vectores independientes en el diagrama de Patterson, con lo que en casos sencillos con pocos átomos, es posible determinar ya sólo con esta estrategia, las distancias interatómicas. Para casos más complejos, al menos nos servirá para descartar modelos, e inspirar posibles estructuras que posteriormente se introduzcan en el proceso riguroso de ajuste.



### 2.2.6. Algoritmo genético: Evolución Diferencial

Una vez construido un modelo razonable con el que podamos simular datos de difracción de rayos X, somos capaces de calcular la diferencia entre los datos experimentales y los valores calculados del modelo, usando una determinada función de error  $E$ . Los parámetros del modelo se ajustan entonces mediante algún método de optimización para minimizar la diferencia entre las dos curvas. El proceso se repite iterativamente hasta que esta diferencia es suficientemente pequeña.

El primer obstáculo se plantea por el hecho de enfrentarnos a un problema *no lineal*, caracterizado por presentar mínimos locales en la función de error, además del mínimo global. Las estrategias más comunes para este proceso de ajuste han sido históricamente las siguientes:

1. *Búsqueda directa*: El espacio de parámetros se divide en un número finito de regiones y se evalúa la función error  $E$  en cada una de ellas. Se considera mejor ajuste aquél correspondiente al conjunto de parámetros de la región que da el valor más pequeño de  $E$ .
2. *Simplex descendiente*: Se hace una estimación inicial del valor de los parámetros. Una construcción geométrica sobre el espacio de parámetros, llamada *simplex* se va moviendo en la dirección en la que  $E$  decrece. Los parámetros que dan el valor más pequeño de  $E$  en el entorno de la estimación inicial, son considerados el mejor ajuste.
3. *Levenberg-Marquardt*: Se hace una estimación inicial del valor de los parámetros. El algoritmo combina entonces linearización y búsqueda diferencial de la función error para minimizar  $E$  en el entorno de la estimación inicial. Los valores de los parámetros que dan el valor más pequeño de  $E$ , son seleccionados como el ajuste óptimo.
4. *Método Monte-Carlo*: El espacio de parámetros se divide en pequeñas regiones. Se seleccionan regiones aleatoriamente y se evalúa en ellas la función error. El algoritmo se para tras haber seleccionado un determinado número de regiones o cuando el valor de  $E$  es suficientemente pequeño. La región que de el menor valor de  $E$  es la del mejor ajuste.
5. *Calentamiento simulado*: Inspirado en la física implícita en los procesos de formación de cristales a través del lento enfriamiento de un líquido. En cada paso de la búsqueda del mínimo valor de  $E$ , hay una probabilidad no nula de moverse

en una dirección en la que aumente  $E$ , de manera que el método pueda escapar de mínimos locales.

Cada una de estas estrategias presenta dificultades de aplicación al caso que nos atañe de difracción de rayos X. El número de parámetros es a menudo demasiado grande como para abordar el problema mediante *búsqueda directa*, puesto que sería computacionalmente imposible. Por otra parte, *simplex* y *Levenberg-Marquardt* pecan de caer en el primer mínimo local que encuentran, con lo que la estimación inicial de los parámetros debe ser ya próxima a la solución final. Por el contrario, el método de *Monte Carlo* y el *calentamiento simulado* no quedan atrapados en mínimos locales, pero resultan ineficientes para rastrear el espacio de parámetros, puesto que lo hacen al azar, sin tener en cuenta la geometría de la función error.

Así pues, una estrategia eficiente para tratar este tipo de problemas no lineales con mínimos locales, consistiría en una búsqueda guiada que contenga un cierto carácter aleatorio. Éste sería el caso de los *Algoritmos Genéticos*. Estos algoritmos están inspirados en la evolución de sistemas biológicos en la naturaleza [54] de acuerdo con la teoría de la selección natural de Darwin en la que generación tras generación, una población se va adaptando al medio seleccionando a los individuos más aptos de acuerdo con un criterio. El sistema evoluciona gracias a la recombinación de los genes de la generación anterior y a la mutación aleatoria en cada generación. La mutación garantiza el mantenimiento de la diversidad y la recombinación de genes ayuda a centrar la búsqueda en regiones prometedoras del espacio de parámetros, puesto que sólo se recombinan aquellos genes (parámetros) que más se ajustan a nuestro modelo.

La descripción del procedimiento de ajuste usado en este trabajo se puede encontrar en la referencia [131]. Se trata de un tipo de algoritmo genético de la clase de algoritmos evolucionarios [116], caracterizados por ser intrínsecamente paralelos, es decir, la exploración se realiza en muchas partes del espacio de parámetros simultáneamente. Supongamos que tenemos un conjunto de  $N$  medidas de factores de estructura  $F_j^{obs}$  con  $j = 1, 2, \dots, N$ . De nuestro modelo propuesto, con  $n$  parámetros ajustables agrupados en el vector  $\vec{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ , podemos calcular los factores de estructura correspondientes,  $F_j^{calc}(\vec{p})$ , que se compararán con los experimentales mediante una función de error  $E(\vec{p})$ . Guiado por  $E(\vec{p})$ , el algoritmo tratará de optimizar el vector de parámetros  $\vec{p}$  a partir de una población inicial de valores generados aleatoriamente dentro de un rango para cada parámetro. A cada individuo de esa población le llamaremos *cromosoma*, y está compuesto por  $n$  *genes*. La optimización se hará mediante ciclos repetidos de mutación, recombinación y selección de genes.

La figura 2.14 muestra el diagrama de flujo detallado para este algoritmo de evolución diferencial. Partimos de una población inicial de  $m$  parámetros agrupados en la



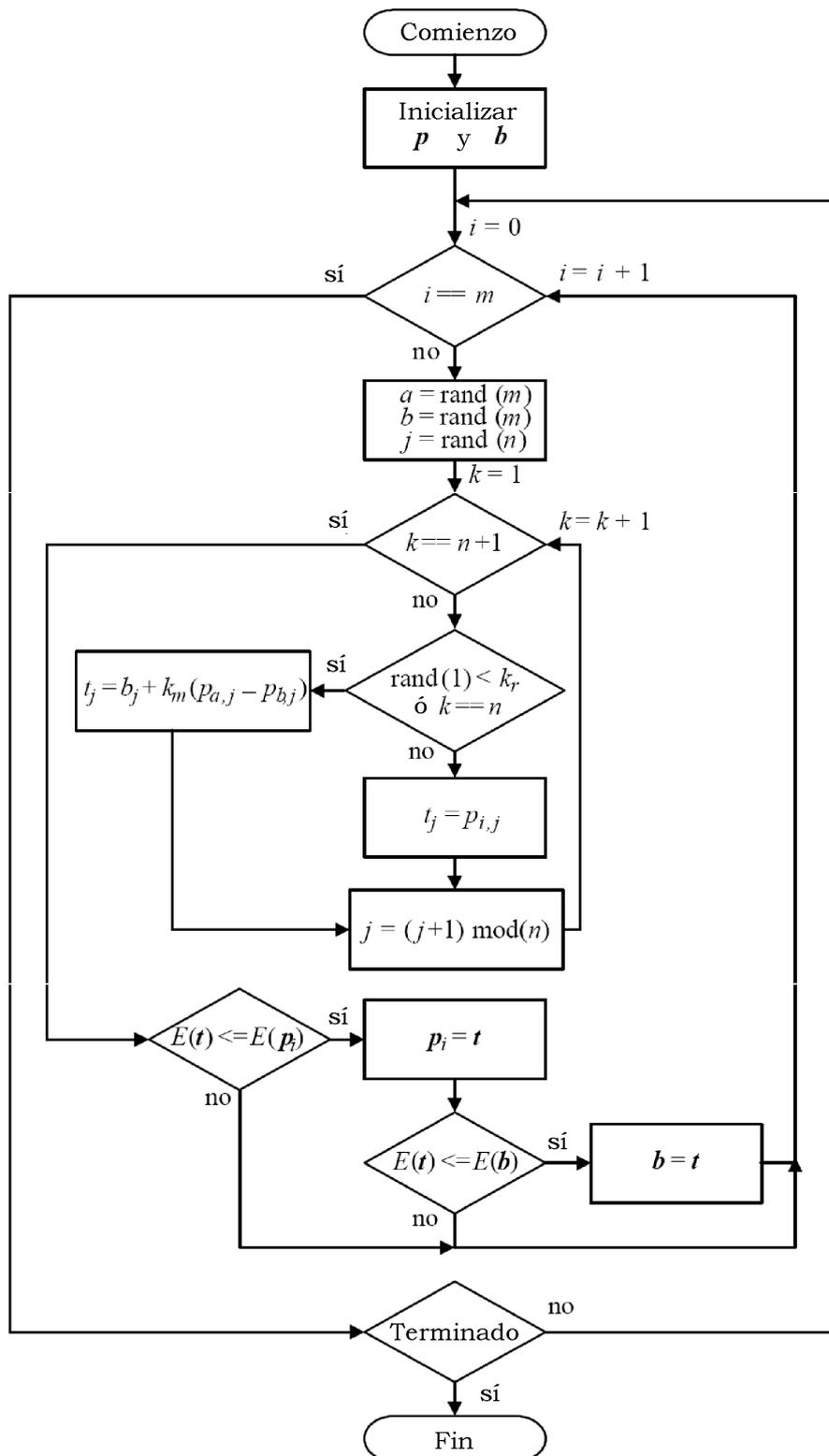


Figura 2.14: Diagrama de flujo del algoritmo de Evolución Diferencial.

matriz  $P = [\vec{p}_0, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_{m-1}]$ . El tamaño de la población,  $m$ , se elige por el usuario. Cuanto mayor sea este valor, más opciones inspecciona el algoritmo, pero más costosa computacionalmente será cada iteración. Los valores de partida de los parámetros del ajuste, introducidos por el usuario, se guardan en el vector  $\vec{p}_0$ , mientras que los restantes  $m - 1$  vectores se inicializan asignando a cada parámetro un valor aleatorio dentro de su rango de validez, también introducido por el usuario. Una vez tenemos esta población inicial, se evalúa la función error  $E$  para cada cromosoma (vector  $\vec{p}_i$ ).

Tras esta primera inspección, el vector de parámetros (cromosoma) con el menor  $E$ , se guarda en un vector  $\vec{b} = \{b_1, b_2, \dots, b_n\}$  y será actualizado subsiguientemente tan pronto como una solución igual o mejor sea encontrada en el proceso de ajuste.

### Mutación

Para crear una nueva generación de individuos, el algoritmo selecciona dos vectores al azar  $\vec{p}_a$  y  $\vec{p}_b$  de la población en curso, y su diferencia se usa para mutar el vector de parámetros mejor hasta ese momento, de acuerdo con la relación:

$$\vec{b}' = \vec{b} + k_m(\vec{p}_a - \vec{p}_b) \quad (2.47)$$

donde  $k_m$  es la *constante de mutación*, que toma valores entre 0 y 1, y que será estimada por el usuario según el caso. Un valor alto de  $k_m$  nos dará una alta diversidad genética, con lo que habrá más posibilidades de encontrar una solución, pero la convergencia del proceso de ajuste será más lenta.

### Recombinación

A continuación se construye un vector  $\vec{t} = \{t_1, t_2, \dots, t_n\}$  que competirá con el vector  $\vec{p}_0$ . La forma de construir  $\vec{t}$  es la siguiente. Partiendo del parámetro  $j$ -ésimo elegido al azar, los parámetros  $t_j$  van tomando valores (módulo  $n$ ) o bien de  $\vec{b}'$  o bien de  $\vec{p}_0$ . Una distribución binomial decidirá qué parámetros vienen de  $\vec{b}'$  y cuáles de  $\vec{p}_0$ . Entonces se genera un número al azar entre 0 y 1 que se compara con una *constante de recombinación*  $k_r$  elegida por el usuario. Si el número aleatorio es menor o igual que  $k_r$ ,  $t_j$  toma el valor del  $j$ -ésimo parámetro de  $\vec{b}'$ . Si el número aleatorio es mayor que  $k_r$ ,  $t_j$  toma el valor del  $j$ -ésimo parámetro de  $\vec{p}_0$ . Después de repetir este proceso  $n - 1$  veces, finalmente el valor del último parámetro de  $\vec{t}$  se tomará de  $\vec{b}'$ , de manera que al menos un parámetro de  $\vec{t}$  es diferente de los de  $\vec{p}_0$ . Si el valor de alguno de los parámetros  $t_j$  cayera fuera de los límites asignados a ese parámetro, su valor se reemplaza por un valor generado aleatoriamente según la expresión:

$$t_j = p_j^{min} + rand(p_j^{max} - p_j^{min})$$



donde  $p_j^{min}$  y  $p_j^{max}$  son los extremos del rango de validez del parámetro  $j$ -ésimo.

### Selección

Si el vector  $\vec{t}$  satisface la relación  $E(\vec{t}) \leq E(\vec{p}_0)$ , entonces  $\vec{t}$  se selecciona para reemplazar  $\vec{p}_0$ , de lo contrario,  $\vec{p}_0$  sobrevivirá para pasar a la siguiente generación.

Este procedimiento se repite para todos los individuos de la población, es decir, para todos los vectores de parámetros de la matriz  $P$ , con un nuevo vector  $\vec{b}'$  calculado en cada ocasión. Terminado este proceso, se da por concluida una generación y el algoritmo se itera el número de generaciones que sea necesario para que  $E(\vec{b})$  sea satisfactoriamente pequeño (idealmente cero).

Por último, una vez tenemos el conjunto de parámetros que mejor ajustan a los datos experimentales, hemos de asociar una barra de error al resultado. Para ello calculamos el denominado *error puntual*, definido como el cambio  $\Delta p_j$  del parámetro  $p_j$  que incrementa la función error  $E(\vec{p})$  en una determinada cantidad. En este trabajo, esa cantidad se ha fijado en un 2.5% en ambas direcciones de la desviación. Calculado así el error para cada parámetro, es obvio qué parámetros están bien determinados por el proceso de ajuste y cuáles no lo están tanto. Una interesante consecuencia de este hecho es que se puede usar el procedimiento de ajuste para ayudar a descubrir nuevos elementos en un modelo estructural. Si por ejemplo se sospecha de la existencia de una posición atómica en el modelo, se introduce en el ajuste un nuevo parámetro, y dependiendo de cuan bien esté determinado según su error, decidiremos si la inclusión del parámetro es adecuada o no.

### 2.2.7. Función error

Existen varias definiciones para la función error, que según el problema tratado será más o menos conveniente. Uno de los más extendidos en problemas de cristalografía de superficies es el *error cuadrático medio*, conocido como  $\chi^2$  (*chi cuadrado*), y definido como:

$$\chi^2(\vec{p}_i) = \frac{1}{N - n} \sum_{j=1}^N \frac{\left( F_j^{obs} - |F_j^{calc}(\vec{p}_i)| \right)^2}{\sigma_j^2} \quad (2.48)$$

donde  $\sigma_j$  son los errores experimentales asociados a cada factor de estructura. Esta definición, normalizada a la diferencia entre los puntos experimentales y el número de parámetros libres del ajuste, tiene un sentido estadístico, y es que si terminado el proceso de ajuste, el valor de  $\chi^2$  es la unidad, las discrepancias entre experimento y teoría se pueden atribuir sólo a errores experimentales. Un valor mayor que 1 implicaría que el modelo propuesto no es adecuado.

Hay que ser cuidadosos a la hora de comparar los valores de  $\chi^2$  de diferentes autores o diferentes condiciones experimentales, puesto que esta función depende de las barras de error de las medidas. Para dos conjuntos de datos con sus respectivos ajustes, puede ocurrir que el conjunto menos preciso tenga un valor más pequeño de  $\chi^2$ , dando la impresión de una estructura mejor determinada. Lo que distingue en este caso a un mejor modelo son las barras de error de los parámetros del ajuste, puesto que serán mayores en el caso de unos datos menos precisos.

Otra posible función error, que no adolece de estos problemas, es el denominado *factor de fiabilidad*<sup>9</sup> (*R-factor*), definido según la expresión:

$$R(\vec{p}_i) = \frac{\sum_{j=1}^N (F_j^{obs} - |F_j^{calc}(\vec{p}_i)|)^2}{\sum_{j=1}^N (F_j^{obs})^2} \quad (2.49)$$

cuyo valor ha de ser menor que 0.01 (10%) para que el ajuste se pueda considerar apropiado. Como veremos en la sección 4.2.3, esta definición resultará además más adecuada en nuestro caso. El algoritmo guiado por el R-factor no tiene en cuenta las barras de error (a menudo no realistas), y la optimización da como resultado un ajuste cuyo  $\chi^2$  es en general menor que si el algoritmo estuviera guiado por el propio  $\chi^2$ .

### 2.2.8. Implementación del algoritmo: software de análisis

Uno de los programas más extendidos para el ajuste de los datos de difracción de rayos X, es el programa ROD [125]. Este programa es de libre acceso, y está en continua actualización dentro del proyecto ANAROD<sup>10</sup> del sincrotrón europeo ESRF. Los algoritmos implementados en este software para el ajuste de los datos, son dos hasta la fecha de este trabajo: *Levenberg-Marquardt* y *Calentamiento Simulado*, cuyas características se han descrito anteriormente. Este software presenta un inconveniente principal, y es que la interfaz gráfica con el usuario se aleja mucho de las posibilidades que ofrecen hoy día los programas de desarrollo de software. Tanto la entrada de los inputs, como la visualización de los resultados, se hace a través de una consola de comandos.

Durante el desarrollo de este trabajo, con la motivación de implementar el algoritmo genético descrito anteriormente, se ha desarrollado una interfaz que fuera más asequible al usuario, utilizando para ello las extraordinarias posibilidades que ofrece el entorno de programación Igor Pro. El procedimiento así desarrollado, llamado O.R.U.G.A. (Obtaining Rods Using Genetic Algorithm) está inspirado en el programa ROD de

<sup>9</sup>En inglés, *Reliability factor*.

<sup>10</sup>URL: [http://www.esrf.eu/computing/scientific/joint\\_projects/ANA-ROD/robots.htm](http://www.esrf.eu/computing/scientific/joint_projects/ANA-ROD/robots.htm)



análisis de SXR, con lo que todos los ficheros usados como inputs en ROD, son compatibles en ORUGA por cuanto que utilizan el mismo formato. Todas las funciones necesarias para calcular los factores de estructura se han traducido del lenguaje C (en el que está escrito ROD), al lenguaje de programación de Igor.

La figura 2.15 muestra una ventana típica de trabajo del programa. Contiene paneles para editar la celda unidad, etiquetar los átomos de la celda con los parámetros necesarios para el ajuste, así como una subventana de visualización tridimensional de la celda con la posibilidad de repetirla en las dos dimensiones de la superficie. El panel "INPUTS TO CALCULATE" permite introducir los parámetros generales del cálculo de factores de estructura, como el número de dominios. Una vez cargado un fichero de datos con una determinada rod experimental, es posible variar el valor de los parámetros del ajuste individualmente mediante una barra de desplazamiento y ver en tiempo real los cambios en la curva teórica resultante en comparación con los puntos experimentales.

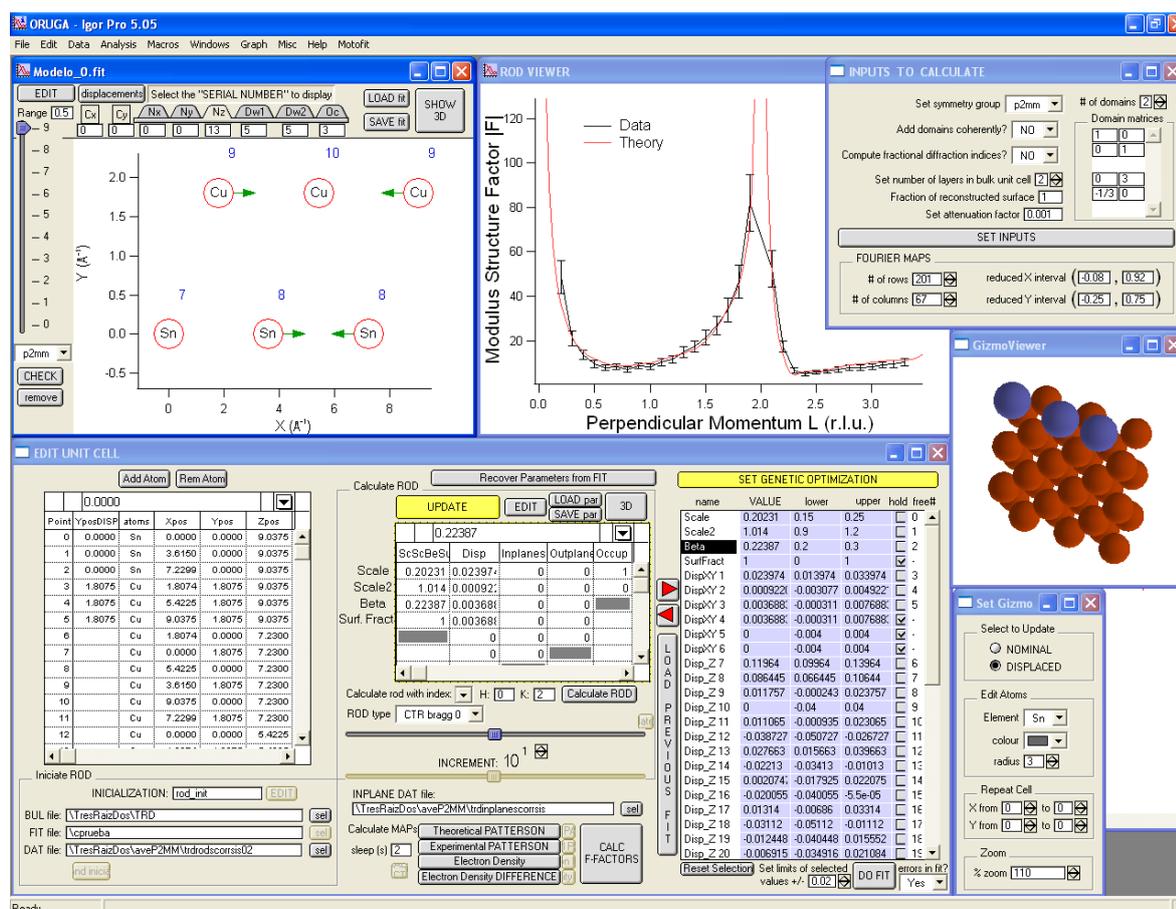


Figura 2.15: Programa O.R.U.G.A. (Obtaining Rods Using Genetic Algorithm) de ajuste de SXR en entorno Igor Pro.

A la hora de hacer un ajuste, es necesario dar unos valores iniciales a cada parámetro, así como los límites inferior y superior del intervalo en el que se quiere que cada parámetro varíe. En cada ajuste se pueden elegir los parámetros que deben ser libres y los que deben mantenerse fijos. Las funciones necesarias para ajustar mediante el algoritmo de evolución diferencial descrito antes, se encuentran en el procedimiento GeneticOptimisation.ipf, desarrollado por Andrew Nelson [93] y que afortunadamente ha puesto a libre disposición de los usuarios de Igor para ajustar cualquier tipo de función con cualquier número de parámetros libres. Este procedimiento está publicado a través de la licencia pública general de GNU (<http://www.opensource.org/licenses/gpl-license.php>).

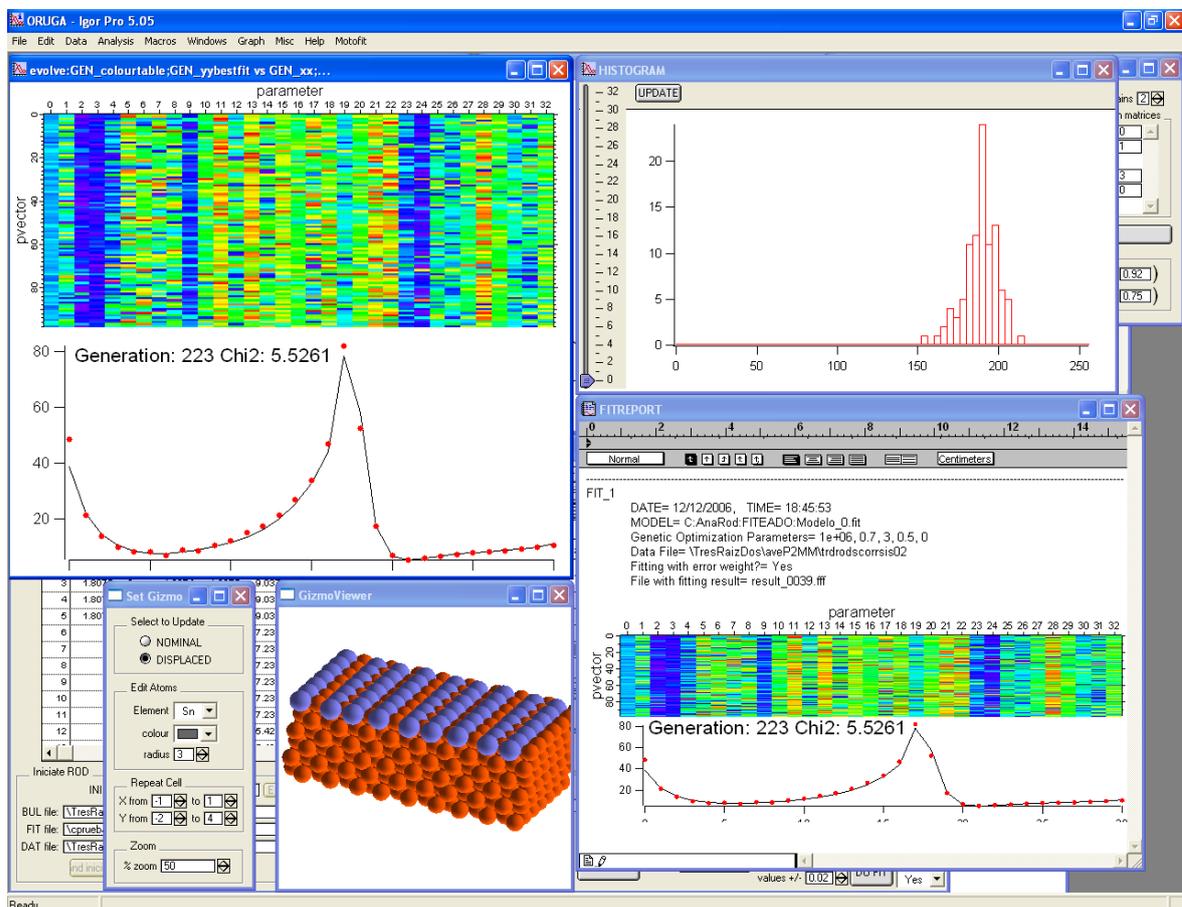


Figura 2.16: Ejemplo de ajuste con el programa ORUGA.

La figura 2.16 muestra un ejemplo de ajuste preliminar. El gráfico de arriba a la izquierda está generado por el procedimiento GeneticOptimisation.ipf, y en él se puede ver la evolución de la curva teórica respecto a los puntos experimentales, con una matriz en escala de colores donde se puede monitorizar el comportamiento de los parámetros durante el ajuste. Cada columna de la matriz corresponde a un parámetro libre del

ajuste. Cada fila de la matriz es un *cromosoma*, es decir, un vector  $\vec{p}_i$  de parámetros con los que se calcula la curva teórica y su chi cuadrado. Cada elemento de la matriz sería un valor de un parámetro, es decir, un *gen* del cromosoma correspondiente. El color asignado da cuenta del valor que toma un parámetro normalizado al rango de variación que previamente se ha definido para ese parámetro. Cuanto más rojo, más cerca del límite inferior y cuanto más azul, más cerca del límite superior. Durante el ajuste se actualiza la matriz de colores en cada generación, con lo que es posible visualizar qué parámetros convergen antes, puesto que son aquellos cuya columna en la matriz tiene un color uniforme (en la figura 2.16, el parámetro 3 por ejemplo). Idealmente ese color debe ser verde (color asignado al valor medio del rango de variación), y si ese color es muy azul (rojo), conviene parar el ajuste y reiniciarlo ampliando el rango de ese parámetro en su límite superior (inferior). Terminado un ajuste, es posible ver el histograma de cada parámetro, es decir, las veces que un color se repite en cada columna. Cuanto más estrecho es el histograma, más ha convergido ese parámetro.

Se ha implementado también la posibilidad de guardar automáticamente un historial con los datos y el resultado obtenido en cada ajuste. Este historial se almacena en un *notebook* de Igor (llamado FITREPORT), y en él se indica la situación final de la matriz de colores, una vez haya convergido el ajuste o haya sido abortado.

## 2.3. Sistemas experimentales

La realización de los experimentos cuyos resultados se presentan en esta tesis, se han llevado a cabo en diferentes laboratorios internacionales y nacionales, atendiendo a las necesidades en cada caso. Las dos técnicas principales utilizadas, ARUPS y SXRD, requieren cada una por su parte de dispositivos experimentales específicos. Huelga decir que todos los experimentos se llevaron a cabo con la muestra en un entorno de ultra-alto vacío (*ultra-high vacuum*, UHV), para lo que se requiere de una campana cerrada y bombeada típicamente por bombas iónicas y turbomoleculares. Para la preparación de las superficies se usaron las técnicas habituales de bombardeo de iones de  $\text{Ar}^+$  y posterior calentamiento para obtener el orden a largo alcance en las superficies. En todos los casos, en las campanas de UHV se podían instalar evaporadores para la deposición de adsorbatos sobre la muestra. En los correspondientes capítulos de esta memoria, se dará una breve descripción de los evaporadores usados en la preparación de cada uno de los sistemas estudiados.

La técnica de difracción de electrones de baja energía (LEED) se ha utilizado ampliamente en el trabajo que ha llevado a la elaboración de esta tesis. Se ha usado fundamentalmente como herramienta para la caracterización inmediata y cualitativa de las muestras preparadas en cada caso, y estuvo disponible en todos los sistemas experimentales utilizados, salvo en el experimento de SXRD (capítulo 4 de esta memoria), en el que no fue necesario puesto que esta técnica ya proporciona la posibilidad de un análisis cuantitativo más detallado y preciso de la estructura atómica de la superficie.

A continuación se explica muy brevemente el equipamiento necesario para cada una de las dos técnicas principales utilizadas (ARUPS y SXRD), y las características más importantes de los elementos que los componen. Se concluye con una descripción somera de los microscopios STM utilizados a lo largo del transcurso de esta tesis.

### 2.3.1. Sistema experimental de ARUPS

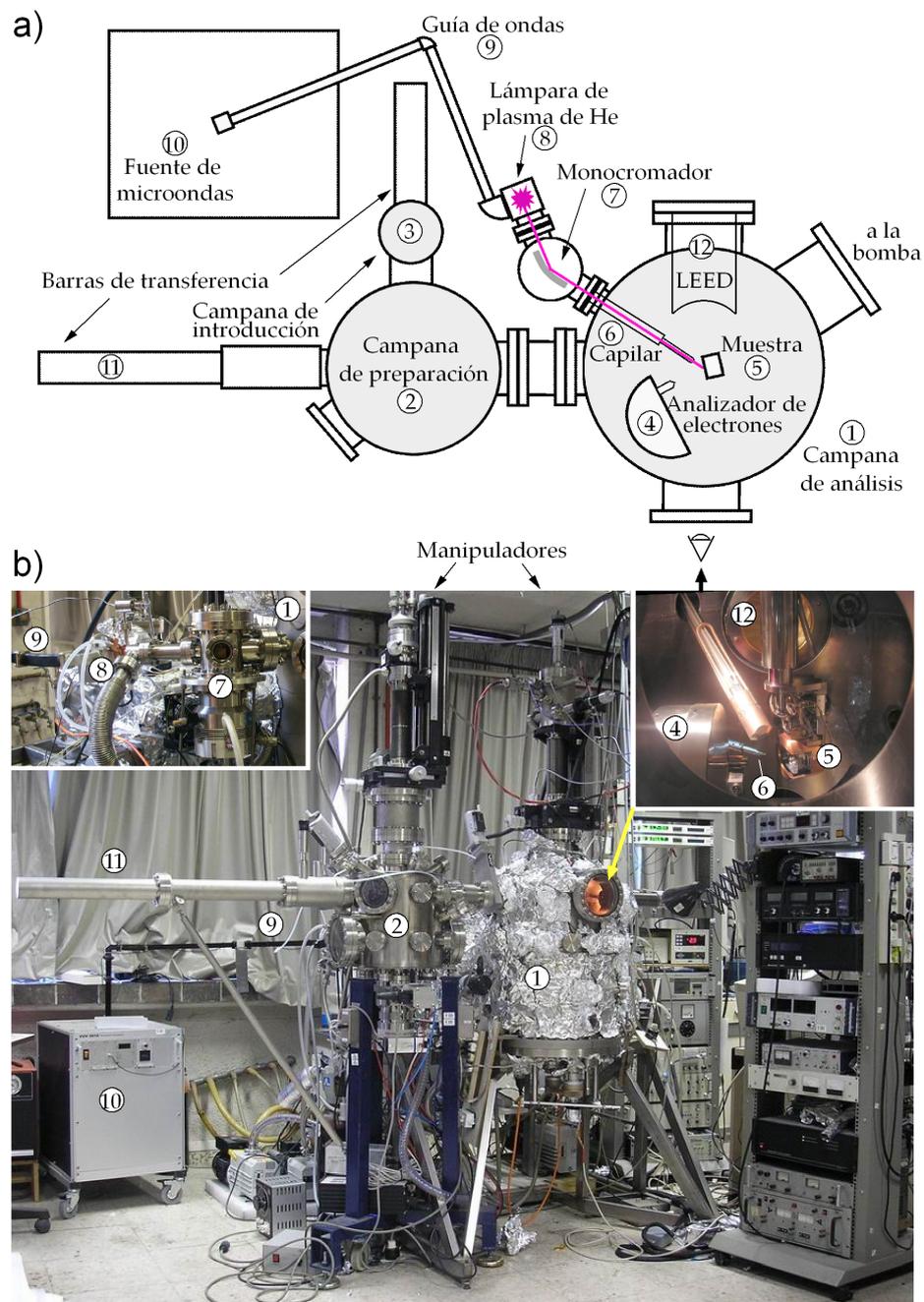
La espectroscopía de fotoemisión en ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS) requiere como hemos visto de radiación electromagnética de energía en el rango de decenas de electronvoltios, para fotoexcitar los electrones de la superficie, que luego se contabilizan en un analizador de electrones en función de su energía y su ángulo de salida.



## Fuentes de luz

La energía de la radiación electromagnética debe ser conocida y preferentemente monocromática. Para la realización de esta tesis se han utilizado fundamentalmente dos fuentes de luz ultravioleta: una lámpara de plasma de He y un anillo de almacenamiento para la producción de radiación sincrotrón. La lámpara de plasma (Gammadata, VUV 5000) se instaló en el transcurso de esta tesis en el sistema experimental de ARUPS del laboratorio de superficies de la Universidad Autónoma de Madrid (ver figura 2.17), que se utilizó para la preparación y caracterización de evaporadores y muestras de todos los experimentos que luego fueron desarrollados en las diferentes instalaciones de radiación sincrotrón. La radiación procede en este caso de las transiciones electrónicas radiativas en un plasma de He, el cual se genera mediante la técnica de resonancia ciclotrón de electrones (*Electron Cyclotron Resonance*, ECR). La radiación de microondas que se produce en un generador externo, se lleva a través de una guía de ondas hasta una cavidad resonante en la que se introduce gas He. En esta cavidad se aplica un campo magnético sintonizado con la frecuencia de las microondas para alcanzar las condiciones de ECR. El plasma así generado emite un espectro de radiación ultravioleta que está mayormente concentrado en las líneas He I $\alpha$  (21.218 eV), He I $\beta$  (23.087 eV) y He II $\alpha$  (40.814 eV). Antes de enviar el haz de luz a la muestra, se hace pasar por un espejo con rejilla de difracción, que no sólo actúa de monocromador (por cuanto que dispersa el haz en diferentes direcciones dependiendo de la energía de fotón) sino que también polariza parcialmente la luz (70%), para llegar finalmente a la muestra a través de un capilar.

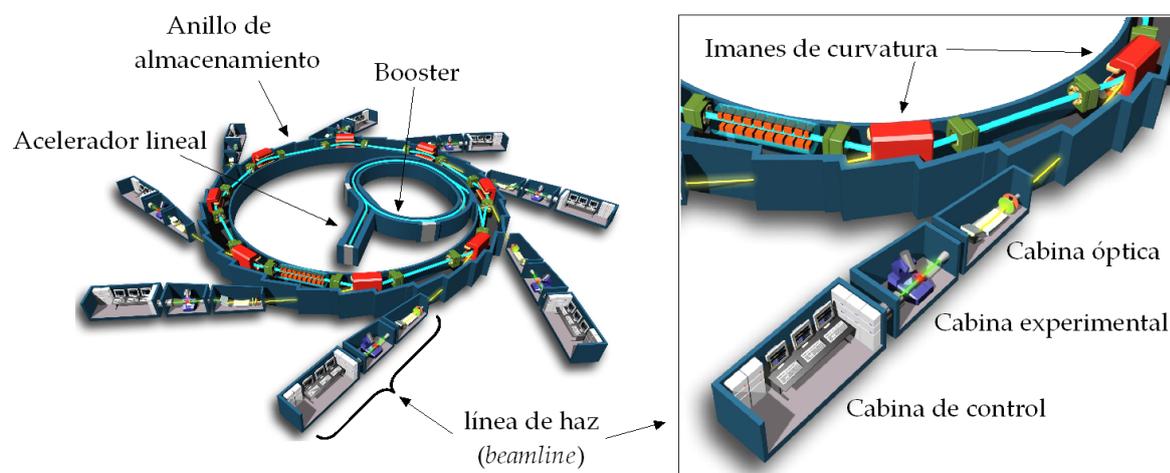
La radiación sincrotrón, utilizada también como fuente de luz ultravioleta, se produce al curvar la trayectoria de una partícula cargada (electrones o positrones), que en nuestro caso viaja en un anillo de almacenamiento a velocidades relativistas (ver figura 2.18). Los fotones así generados se emiten en un pequeño ángulo sólido en la dirección tangencial a la trayectoria curva de la partícula cargada. Las fuentes de radiación sincrotrón de *primera generación* eran los aceleradores de física de altas energías, en los que este tipo de radiación era un subproducto no deseado. En los años sesenta los científicos se dieron cuenta de las extraordinarias propiedades de este tipo de radiación, que no es posible encontrar en ninguna otra fuente de luz. Por ejemplo, es posible producir fotones de cualquier energía, sin tener que restringirnos a las líneas espectroscópicas atómicas. Es también mucho más intensa, y el haz tiene un alto grado de colimación. Además, la luz sincrotrón está intrínsecamente polarizada en el plano de la trayectoria curva de las partículas que es necesario acelerar para producirla, y está estructurada en pulsos temporalmente bien definidos. Tantas ventajas alentaron la construcción de los primeros sincrotrones de *segunda generación*, expresamente diseñados para produ-



**Figura 2.17:** a) Esquema del sistema experimental de fotoemisión resuelta en ángulo (vista superior) del laboratorio de superficies de la Universidad Autónoma de Madrid, y b) foto del sistema experimental. Encarte de la izquierda: foto del monocromador ⑦ y la lámpara de plasma ⑧. Encarte de la derecha: foto del interior de la campana de análisis.

cir luz sincrotrón al forzar la trayectoria curva de electrones o positrones mediante los llamados imanes de curvatura (*bending magnets*). Los datos que se presentan en el capítulo 3 de esta memoria, se tomaron en las líneas BL33 del sincrotrón MAXLAB

(Lund, Suecia) y APE del sincrotrón ELETTRA (Basovizza, Italia). Esta última, en la que también se tomaron los datos presentados en el capítulo 5, corresponde ya a la *tercera generación* de fuentes de luz sincrotrón, y cuenta por ello además con un ondulator (*undulator*), que a diferencia de los imanes de curvatura, se usa exclusivamente para producir radiación sincrotrón (haciendo oscilar los electrones en un campo magnético variable), y no interviene en el confinamiento de los electrones en el anillo de almacenamiento. Tras la producción de la radiación, que posee un amplio espectro de energías, se requiere siempre un monocromador y un sistema óptico de espejos y rendijas para dirigir la luz hacia la muestra.



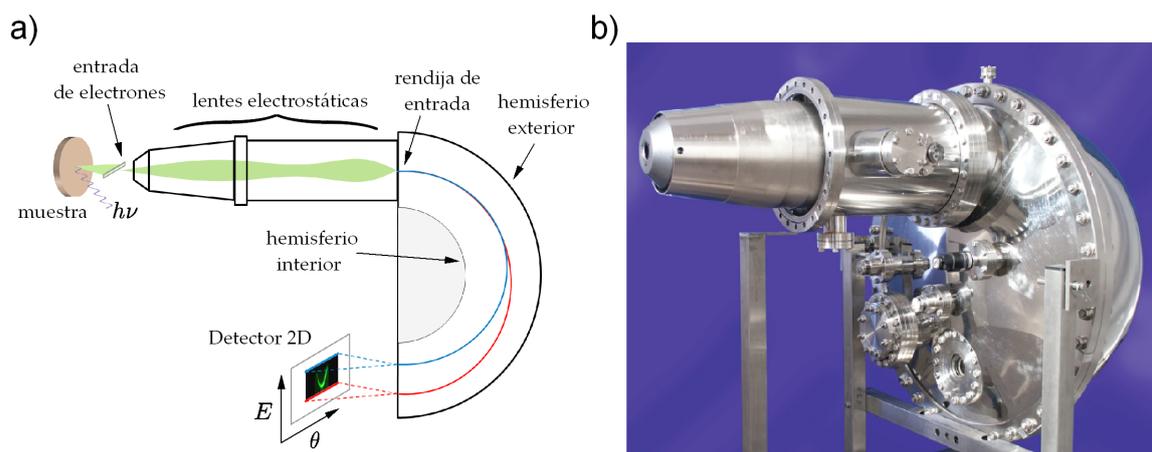
**Figura 2.18:** Instalación de radiación sincrotrón, con las principales partes que la componen. La corriente de electrones (en azul) produce un haz de fotones (en amarillo) al ser desviada por los imanes de curvatura que mantienen su trayectoria cerrada, o por un dispositivo de inserción (por ejemplo, un ondulator).

### Analizadores de electrones

Tras el proceso de fotoemisión, los electrones emitidos al vacío en todas direcciones, lo hacen con una distribución de energías que depende entre otras cosas de la estructura electrónica de la superficie de la que proceden y que queremos estudiar. Para determinar la energía de los electrones fotoemitidos, disponemos de los analizadores hemisféricos de electrones [81]. Tanto en el sistema experimental de ARUPS del laboratorio de superficies de la UAM como en la línea BL33 de MAXLAB, el analizador hemisférico (ARUPS-10) está montado en un goniómetro que permite el posicionamiento del analizador para recoger los electrones en todos los ángulos de salida. Sin embargo, en la línea APE de ELETTRA disponíamos de un analizador hemisférico fijo (SCIENZA-SES 2002, figura 2.19), que sin embargo posee una mayor resolución

en energía (1.8 meV) y permite registrar electrones procedentes de varios ángulos al mismo tiempo, en un rango de  $\sim 14^\circ$  con una resolución angular mucho mayor ( $0.1^\circ$ ).

En ambos casos, el funcionamiento del analizador está basado en la misma idea. Las lentes electrostáticas de la *nariz* del analizador, permiten focalizar los fotoelectrones en la rendija de entrada, situada entre los dos hemisferios metálicos (ver figura 2.19(a)). Los hemisferios están sometidos a un potencial distinto, de manera que existe un campo eléctrico entre ellos que induce la desviación de los fotoelectrones, dependiendo de su energía cinética. Al final de su trayectoria, un multiplicador de electrones amplifica la señal detectable para cada electrón que llega. En el caso del analizador ARUPS-10, el multiplicador detecta electrones procedentes de una sola trayectoria (*channeltron*), mientras que el SCIENTA posee una placa multicanal (*channelplate*), que tiene tantos canales de multiplicación como trayectorias pueden medirse a la vez. En este caso, cada pulso generado por un fotoelectrón en la placa multicanal, produce un destello en una pantalla de fósforo, y se toma una imagen de ésta mediante una cámara CCD, que se envía en tiempo real al ordenador de medida. La imagen así obtenida está resuelta en energía (gracias a la desviación del potencial eléctrico entre hemisferios) y en ángulo (gracias al complejo sistema de lentes que ha dirigido los fotoelectrones en cada dirección a la entrada de los hemisferios). De esta manera se consigue medir de una sola vez un tramo considerable del espacio recíproco, que con el analizador ARUPS-10 requería un tedioso periodo de tiempo modificando la posición de adquisición con el goniómetro.



**Figura 2.19:** a) Esquema del funcionamiento de un analizador hemisférico de electrones. b) Analizador SCIENTA - SES 2002, como el instalado en la línea APE del sincrotrón ELETTRA.

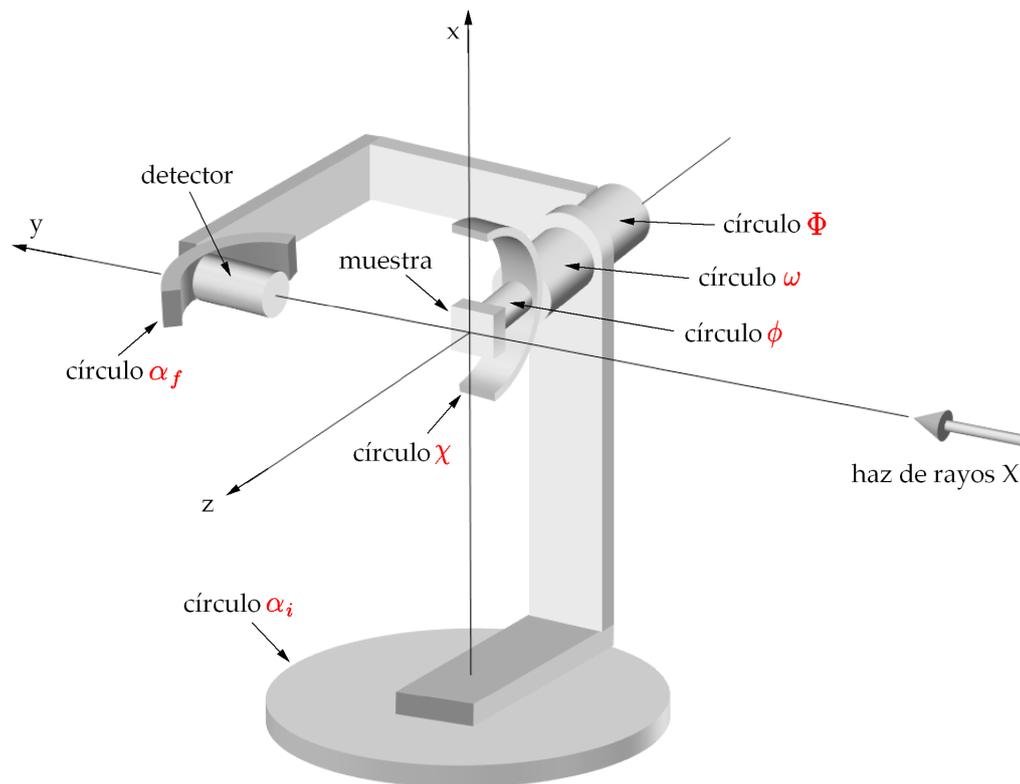
### 2.3.2. Sistema experimental de SXRD

La técnica de difracción de rayos X de superficie requiere disponer de una fuente de rayos X y un detector montado en un difractómetro, capaz de detectar la intensidad difractada por la superficie bajo estudio. Puesto que la dispersión se realiza en todas direcciones, necesitamos poder colocar el detector en la mayor cantidad de ángulos posible.

Los datos de difracción de rayos X de superficie, presentados en el capítulo 4 de esta memoria, se tomaron en la línea ID3 del sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia). Así pues, es la radiación sincrotrón la que se ha utilizado como fuente de rayos X, que en este caso proceden del dispositivo de inserción de la línea, un ondulator capaz de producir un alto flujo de fotones, que tras pasar por el sistema óptico y el monocromador, se reduce a entre  $10^{12}$  y  $10^{13}$  fotones/s en un área sobre la muestra de unos  $10 \mu\text{m}$ . La línea es capaz de monocromatizar la energía de los rayos X (producidos en un rango de entre 5 y 30 keV), con una resolución ( $\Delta E/E$ ) de  $3 \times 10^{-4}$ . En nuestro experimento, la energía se mantuvo fija en un valor de 17119 eV.

Al final de la línea se encuentra la campana de ultra-alto vacío en la que se introduce la muestra. Tanto en la dirección de entrada de los rayos X como a la salida de la intensidad difractada, existe una ventana de berilio que mantiene aislada la campana del exterior sin impedir la entrada del haz de luz ni la salida del haz difractado, puesto que el berilio es suficientemente transparente a los rayos X. Todo el sistema está instalado sobre un difractómetro Huber de 6 círculos (ver figura 2.20), gracias al cual es posible cambiar tanto la posición relativa de la muestra respecto al haz de luz, como la posición del detector de rayos X con el que medimos la intensidad difractada por la muestra.

Por razones de seguridad, la cabina donde se encuentra el sistema experimental posee paredes de plomo para absorber la radiación, y permanece cerrada mientras el haz de rayos X incide sobre la muestra. Todos los ángulos del difractómetro se pueden entonces mover desde la cabina de control a través del ordenador de medida, que posee un programa diseñado para cambiar la posición del detector y la muestra, en función de la reflexión  $(h, k, l)$  cuya intensidad se quiera medir en cada momento. Como ya se explicó en la sección 2.2.4, este difractómetro de 6 círculos usa la llamada *geometría de eje Z* para adquirir la intensidad difractada, y requiere ajustar tres ángulos ( $\alpha_i$ ,  $\alpha_f$  y  $\Phi$ ; ver figura 2.20), para hacer el barrido girando un cuarto ángulo ( $\omega$ ). Previamente se han ajustado los ángulos  $\phi$  y  $\chi$  de manera que el eje normal a la muestra coincida con el eje del difractómetro. Estos dos ángulos no se modifican durante todo el experimento.



**Figura 2.20:** Esquema de un difractómetro de 6 círculos en la *geometría de eje Z*, como el usado en la línea *ID3* del laboratorio europeo de radiación sincrotrón (ESRF). Los 6 círculos están indicados en rojo, y siguen la misma nomenclatura que la usada para la figura 2.11.

### 2.3.3. Microscopios de efecto túnel (STM)

El experimento STM sobre el sistema Sn/Cu(001), presentado en la sección 4.3 del capítulo 4, se realizó en el laboratorio de superficies del Centro Atómico de Bariloche (San Carlos de Bariloche, Argentina), utilizando para ello un microscopio Omicron de temperatura variable, modelo SPM PROBE dotado de función STM y AFM. El microscopio está montado en una campana de UHV, equipada con todos los elementos necesarios para la preparación de muestras y puntas. Posee una estación independiente del STM para el calentamiento de las muestras mediante calefactor, con la posibilidad de calentar también haciendo pasar corriente por la muestra. La preparación de las puntas de tungsteno utilizadas, se realizó también en esta estación mediante bombardeo de iones de  $\text{Ar}^+$ . Por último, se pueden también introducir muestras y puntas desde el exterior, a través de una cámara de entrada rápida, y una pinza de transferencia permite moverlas por el interior de la campana desde la estación de calentamiento hasta un *carrusel* de almacenamiento (de 8 plazas) o hasta la plataforma del STM. En



esta plataforma, la muestra puede calentarse (hasta 1500 K dependiendo del material) o enfriarse mediante un criostato de flujo constante de helio líquido, permitiendo la posibilidad de adquirir imágenes STM en un amplio rango de temperaturas.

El scanner sobre el que está montada la punta consiste en un único tubo piezoeléctrico, que puede cambiar la posición de la punta en un rango de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , con un recorrido en la dirección perpendicular a la muestra de  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , y una resolución mayor de  $0.01 \mu\text{m}$  en este eje. Durante la adquisición de las imágenes STM, la estación del microscopio se aísla de las vibraciones mecánicas manteniendo el microscopio en suspensión a través de muelles, y suprimiendo cualquier movimiento con un sistema de amortiguamiento por inducción magnética sobre un anillo de láminas de cobre, acoplado a la estación del microscopio.

Para el experimento STM cuyos resultados se muestran en el capítulo 5, se utilizó un microscopio Omicron de temperatura variable, con características similares al descrito anteriormente, en el Laboratorio de Nanofísica del Donostia International Physics Center (San Sebastián). Todas las imágenes STM presentes en esta memoria fueron analizadas y procesadas con el programa WSxM [55] de Nanotec Electrónica<sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup>URL: <http://www.nanotec.es>

## CAPÍTULO 3

# Transición de fase electrónica en $\text{Sn}/\text{Cu}(001) - (3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) \mathbf{R}45^\circ$

Este capítulo se dedica principalmente a la caracterización de la transición de fase con la temperatura observada en el sistema Sn/Cu(001) desde el punto de vista de la estructura electrónica. Tras una primera sección en la que se contextualiza esta investigación en el marco de los estudios previos de sistemas similares y se ofrece una justificación teórica, pasaremos a presentar el rico diagrama de fases que aparece al depositar Sn sobre Cu(001) en el rango de la submonocapa. De estas fases, el estudio se centrará en la evolución con la temperatura del estado de superficie inducido por el Sn para el caso de 0.5 monocapas de recubrimiento. A continuación se realiza un análisis del papel desempeñado por el estado de superficie en la transición de fase a partir del estudio de la superficie de Fermi y de la evolución detallada de la estructura electrónica con la temperatura. Se finalizará con las conclusiones que se derivan de este estudio y la interpretación de la transición como la estabilización de una onda de densidad de carga de superficie, dirigida por un alto porcentaje de encaje del contorno de Fermi asociado al estado de superficie.

### 3.1. Fundamento teórico

#### 3.1.1. Transición de Peierls y Ondas de densidad de carga (CDW)

A mediados del siglo pasado, Fröhlich [41], Peierls [98] y Overhauser [95, 96] discutieron por primera vez los efectos de estado sólido en sistemas de baja dimensionalidad por los cuales la interacción electrón-electrón y electrón-fonón pueden inducir un reordenamiento periódico de la carga en el estado fundamental, acompañado normalmente



por un desplazamiento atómico de la red. Este tipo de fenómenos se relaciona tanto con la aparición de un estado superconductor por debajo de una temperatura crítica, como con la estabilización de una *onda de densidad de carga* (*Charge Density Wave*, CDW).

El estudio descrito en este capítulo es sobre una superficie (sistema 2D) que posee una temperatura crítica de transición entre un estado metálico a alta temperatura a un estado fundamental con todas las características del estado de CDW. Se han descrito en la literatura varios mecanismos para la estabilización de una CDW en superficie. Algunos autores apuntan al papel que desempeñan las correlaciones en el sistema de electrones (efectos de muchos cuerpos<sup>1</sup>) [21, 22]. Por otra parte, se han descrito superficies que en presencia de defectos estabilizan una CDW por debajo de una temperatura crítica [128]. El mecanismo propuesto para la superficie estudiada en esta tesis tiene su origen en el aumento de la interacción electrón-fonón propiciada por la presencia de extensas zonas de la superficie de Fermi conectadas por un vector de encaje (*nesting*) cuyo módulo es igual a la periodicidad de la CDW [44]. En lo que sigue se explicará este último mecanismo en detalle.

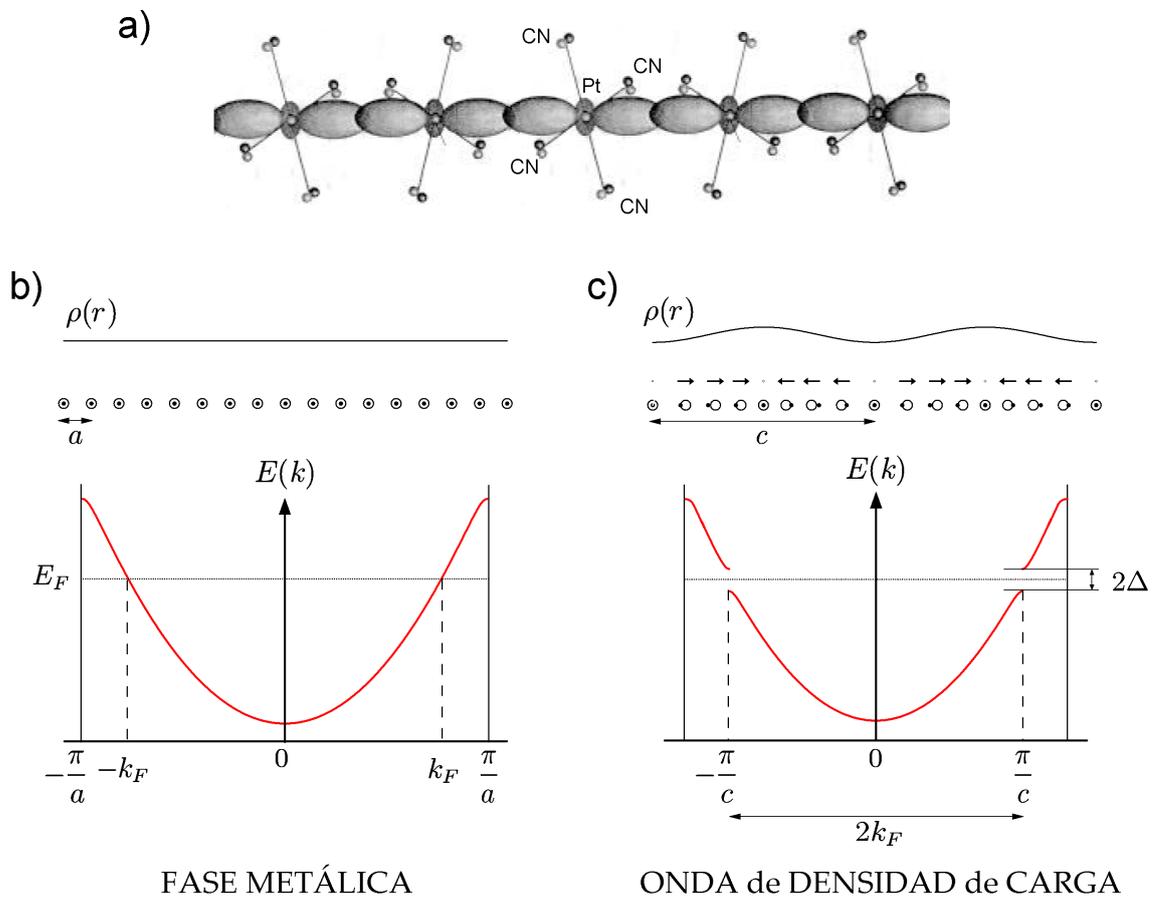
### Inestabilidad de Peierls

Se puede desarrollar un modelo sencillo para entender el concepto de CDW, considerando una cadena metálica unidimensional. El teorema de Peierls establece que un sistema unidimensional no puede ser metálico en su estado fundamental debido precisamente a la inestabilidad introducida por la interacción electrón-fonón. Un ejemplo clásico de metal unidimensional a temperatura ambiente es la llamada *sal de Krogmann*, que es un cristal formado por compuestos de Pt parcialmente oxidados,  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ , abreviado usualmente como KCP (fig. 3.1(a)). Los átomos de Pt forman cadenas a lo largo de una dirección del cristal y la distancia entre dos átomos consecutivos dentro de la cadena es de 2.894 Å. Desde el punto de vista de la estructura electrónica, la última banda ocupada está compuesta principalmente por electrones de los orbitales Pt  $5d_z$ , que se superponen en la dirección de las cadenas, dando lugar a una banda metálica que cruza el nivel de Fermi en un cierto valor  $k_F$  del momento (fig. 3.1(b)). Si bien el KCP es conductor a temperatura ambiente, la conductividad decrece rápidamente al enfriarlo por debajo de 150 K, debido a la aparición de una zona prohibida (en adelante, *gap*) en la banda metálica justo en el punto donde cruza el nivel de Fermi (fig. 3.1(c)). El estudio cristalográfico revela también que a baja temperatura el espaciado entre los átomos dentro de cada cadena no es regular, sino

---

<sup>1</sup>En inglés, *many body effects*.

que muestran una *distorsión periódica de la red* o PLD (Periodic Lattice Distortion), como se esquematiza en el panel (c) de la figura 3.1.



**Figura 3.1:** a) Modelo de las cadenas presentes en la *sal de Krogmann* o KCP. Se ha representado también el solapamiento de los orbitales  $5d_z$  del Pt. b) La densidad electrónica  $\rho(r)$  es plana en la fase metálica de alta temperatura de la cadena unidimensional de iones acoplada a un gas de electrones casi libres. El diagrama de dispersión representa la banda parabólica que corta el nivel de Fermi en un valor  $k_F$  del momento. c) A baja temperatura se produce un reordenamiento de la carga seguido de una distorsión periódica de la red (PLD). La energía elástica perdida en el proceso se compensa con la ganancia en energía electrónica debida a la apertura de un gap  $\Delta$  en el nivel de Fermi.

Este cambio de periodicidad estructural está íntimamente ligado con la aparición del gap en  $k_F$ . La nueva periodicidad es 6.6 veces la distancia entre átomos de Pt de la cadena metálica de la alta temperatura, y esta periodicidad es exactamente el valor requerido para tener un borde de zona de Brillouin en  $k_F$ , y por consiguiente, un doblado en la dispersión de la banda unidimensional, que antes cruzaba el nivel de Fermi y que ahora presenta un gap. A temperaturas más altas, la red tiene acceso a más modos de vibración (fonones), y la distorsión periódica de la red es aniquilada por la vibración térmica, razón por la que no hay gap en la fase de alta temperatura.

Como consecuencia de la distorsión periódica de la red que aparece a baja temperatura, el enlace entre átomos es más fuerte allá donde la distancia con los vecinos se reduce, y los electrones tienen una menor energía en estas regiones, es decir, el sistema metálico siempre tenderá a concentrar sus átomos en intervalos a lo largo de la cadena, en ausencia de excitaciones térmicas, puesto que así reduce su energía electrónica total. Esta modulación de la densidad de electrones es lo que se conoce como *onda de densidad de carga* (CDW). El gap producido por la distorsión periódica es esencialmente la energía requerida para mover un electrón desde una región en la que está más fuertemente ligado a otra en donde los átomos están más alejados entre sí.

La reducción de la energía electrónica se produce siempre a costa de aumentar una cierta cantidad la energía elástica, por el hecho de aumentar la interacción coulombiana entre los iones, que han visto modificada la posición nominal que tenían en la fase metálica. Para que la inestabilidad de Peierls se produzca, el balance tiene que ser favorable. Y así ocurre en el caso de los metales unidimensionales como veremos a continuación.

### Función respuesta

Tomemos como ejemplo un gas de electrones libres en una dimensión, cuya densidad electrónica es  $\rho(r)$ . Ahora introduzcamos este gas de electrones bajo el potencial periódico de una cadena 1D de iones, que tomamos independiente del tiempo y que escribimos:

$$\phi(r) = \int_q \phi(q) e^{iqr} dq \quad (3.1)$$

Este potencial produce en  $\rho(r)$  una modificación que expresamos como una densidad electrónica inducida, cuya transformada de Fourier es:

$$\rho_{ind}(r) = \int_q \rho_{ind}(q) e^{iqr} dq \quad (3.2)$$

Si el potencial es suficientemente débil, la relación entre  $\phi$  y  $\rho_{ind}$  es lineal<sup>2</sup>, pudiéndose expresar sus transformadas de Fourier como:

$$\rho_{ind}(q) = \chi(q)\phi(q) \quad (3.3)$$

donde  $\chi(q)$  es la llamada *función respuesta de Lindhard*, que cuantifica la intensidad de la respuesta de un sistema a una perturbación exterior de momento  $q$ . En nuestro caso el sistema es el gas de electrones y la perturbación es producida por la red de iones. Si

---

<sup>2</sup>Esta es una aproximación a primer orden en la teoría de perturbaciones del hamiltoniano de interacción entre el gas de electrones y la red de iones.

resolvemos la ecuación de Schrödinger para el potencial  $\phi(r)$  a primer orden en teoría de perturbaciones, obtenemos las funciones de onda de los electrones en la aproximación lineal, y con ellas el cambio en la densidad electrónica mediante la definición  $\rho(r) \equiv -e \sum_i |\psi_i(r)|^2$ . De este proceso obtenemos mediante un cálculo sencillo la expresión de la función respuesta:

$$\chi(q) = -e^2 \int \frac{dk}{2\pi} \frac{f_k - f_{k+q}}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \quad (3.4)$$

donde  $\epsilon_k$  denota la energía de un electrón libre con momento  $k$  y masa  $m_e$ :

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (3.5)$$

y  $f_k \equiv f(\epsilon_k)$  es la función de Fermi para el electrón libre:

$$f_k = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (3.6)$$

siendo  $E_F$  la energía de Fermi. Esta función es esencialmente igual a 1 para  $\epsilon_k < E_F$  y esencialmente igual a 0 para  $\epsilon_k > E_F$ , con lo que el numerador de la expresión 3.4 tendrá valores significativamente distintos de cero cuando  $\epsilon_k < E_F < \epsilon_{k+q}$  o bien cuando  $\epsilon_{k+q} < E_F < \epsilon_k$ . Además, el denominador contribuirá tanto más a  $\chi(q)$  cuanto menor sea la diferencia de energía  $\epsilon_k - \epsilon_{k+q}$ . Por lo tanto, la contribución más importante a  $\chi(q)$  proviene de las transiciones entre estados justo por debajo y justo por encima del nivel de Fermi. Por esta razón será crucial, como veremos en el siguiente apartado, el estudio de la superficie de Fermi, especialmente en sistemas 2D y 3D, donde el mecanismo de Peierls tendrá lugar sólo si la topología de la superficie de Fermi favorece que la función  $\chi(q)$  sea significativa.

La relación de dispersión del gas de electrones libres es parabólica, pero como se acaba de argumentar, para evaluar  $\chi(q)$  es suficiente concentrarnos en la región cercana al nivel de Fermi, en donde se puede aproximar a una recta de pendiente  $+\hbar v_F$  en  $+k_F$  y  $-\hbar v_F$  en  $-k_F$ , con  $v_F$  la velocidad de Fermi:

$$\epsilon_k - E_F = \pm \hbar v_F (k \mp k_F) \quad (3.7)$$

La integral 3.4 se puede así evaluar cerca de  $q = 2k_F$  dando como resultado:

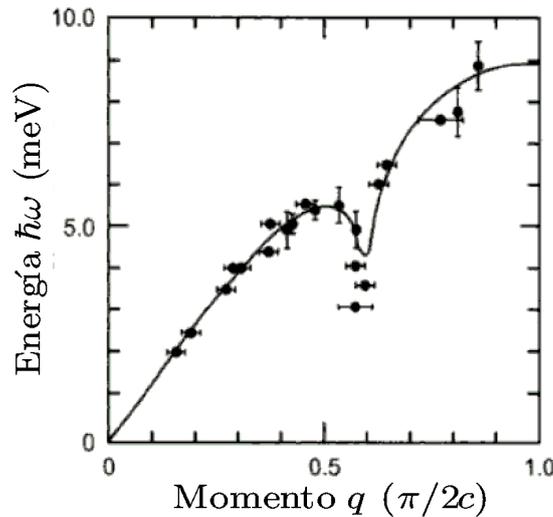
$$\chi(q) = \frac{-e^2}{\pi \hbar v_F} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (3.8)$$

Como vemos, la función respuesta para el caso 1D diverge para perturbaciones de momento  $q = 2k_F$  en el gas de electrones (fig. 3.3(a)), lo que implica que cualquier

interacción externa al gas de electrones con este valor del momento será automáticamente absorbida y empleada en redistribuir la densidad de carga con una periodicidad de longitud de onda:

$$\lambda_D = \frac{2\pi}{q} = \frac{2\pi}{2k_F} = \frac{\pi}{k_F} \quad (3.9)$$

En sistemas reales, la distribución de fonones de la red es la que proporciona este momento externo al gas de electrones. Los fonones cuyo momento es igual a  $2k_F$  son dispersados eficientemente por el gas de electrones, y resultan absorbidos en el proceso de redistribución de la carga. Ésta es la causa de la distorsión periódica de la red (PLD) mencionada anteriormente, cuando la temperatura es suficientemente baja, puesto que el modo fonónico de momento  $2k_F$  desaparece, es decir, tiene lugar un desplazamiento estático de la red por la ausencia de uno de los modos de vibración, en lo que se conoce como *anomalía Kohn* [66]. En la figura 3.2 se muestra el *ablandamiento* del fonón de momento  $2k_F$  para el KCP. En un caso unidimensional como éste, en donde la función respuesta es singular en este valor del momento, la dispersión de fonones presenta anomalía Kohn *gigante*.

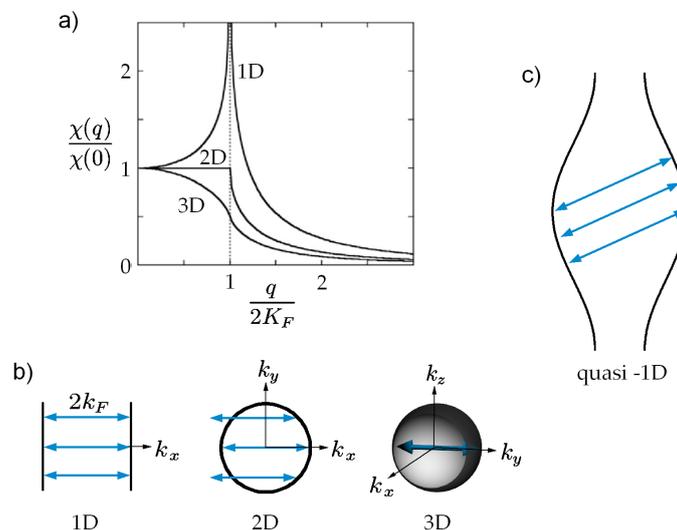


**Figura 3.2:** Dispersión longitudinal de fonones acústicos en la dirección [001] de la sal de Krogmann o KCP, mostrando la anomalía Kohn como una fuerte depresión en la curva [26].

Evidencias experimentales de este tipo de anomalía se han dado también para el caso 2D en la superficie saturada por hidrógeno del W(110) [56, 57] a partir de medidas de dispersión de átomos de He (HAS), así como en la superficie saturada por hidrógeno del Mo(110) [68] a partir de medidas de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS).

### Encaje de la superficie de Fermi

Hemos visto que la contribución más importante a  $\chi(q)$  la darán las transiciones entre estados justo por debajo y justo por encima del nivel de Fermi. Como se ve en la figura 3.3(b), la superficie de Fermi de un metal unidimensional consiste sólo en dos puntos, uno en  $+k_F$  y otro en  $-k_F$ . Para el caso 2D ó 3D, la inestabilidad de Peierls sólo se dará si una cantidad significativa de electrones en el nivel de Fermi son capaces de intercambiar momento  $2k_F$  con la red iónica, es decir, si están conectados mediante un vector  $2k_F$  que llamaremos *vector de encaje*. Esta condición se satisface totalmente en el caso 1D puesto que todos los electrones en el nivel de Fermi están conectados por este vector de valor  $2k_F$ . En dos y tres dimensiones, los grados de libertad adicionales hacen que la topología de la superficie de Fermi no sea siempre favorable. En particular, el gas de electrones libres 2D tiene una superficie de Fermi circular en la que no existe ningún vector que conecte más de dos puntos del contorno de Fermi, por lo que la singularidad de  $\chi(q)$  desaparece (fig. 3.3(a)). Un contorno de Fermi como el esquematizado en la figura 3.3(c) posee un encaje *perfecto* en un porcentaje relativamente elevado. El análisis de la topología de la superficie de Fermi es determinante a la hora de estimar si un sistema concreto puede presentar transición de Peierls por el mecanismo de encaje, y cuál es la periodicidad de la fase de CDW respecto a la fase metálica a que da lugar ese contorno de Fermi.



**Figura 3.3:** a) Dependencia con el momento de la función de Lindhard para un gas de electrones libres a temperatura 0 K, en los casos 1D, 2D y 3D. b) Topología de la superficie de Fermi de estos modelos, con las flechas indicando la transferencia  $2k_F$  del momento. Sólo el caso 1D presenta encaje perfecto. c) Superficie de Fermi de un gas de electrones cuasi-unidimensional, con encaje perfecto en un rango apreciable sin demasiada dispersión en la dirección señalada por las flechas.

### 3.1.2. Clasificación de las ondas de densidad de carga

La característica más relevante del estado de onda de densidad de carga es la ganancia de energía electrónica relacionada con la apertura del gap  $2\Delta$ . Debido a esto, una manera común de entender las propiedades particulares de un sistema que presenta CDW, consiste en comparar el tamaño del gap con las energías típicas de los fonones de la red, que son del orden de meV. Tosatti estableció una clasificación para las CDW de superficie basándose en estas ideas [121]. En el *límite de acoplamiento débil* (*weak coupling limit*), el valor del gap  $2\Delta$  es comparable a las energías de fonón y la formación de la CDW tiende a ser un fenómeno *no adiabático* porque cuando la temperatura  $T$  es tal que  $kT \sim \Delta$ , el gap es tan pequeño que desaparece por promoción electrónica a estados inmediatamente por encima del nivel de Fermi. La red sigue en este caso a la distorsión electrónica, con lo que podemos decir que, en el límite débil, la transición de fase está gobernada por la entropía electrónica.

Si el gap electrónico es mucho mayor que las energías típicas de los fonones, hablamos del *límite de acoplamiento fuerte* (*strong coupling limit*). En este caso, la interacción fuerte hace que en la fase con CDW, la periodicidad de la red surja de la aparición de nuevos enlaces químicos. La entropía electrónica es ahora irrelevante, y la transición de fase está dirigida por la entropía de la red. Por esta razón, no es imposible que el gap sobreviva hasta una temperatura  $T_0$ , que puede llegar a ser mucho más grande que la temperatura crítica  $T_c$  de la transición estructural. En la teoría de campo medio (*mean field theory*) de las CDW de Peierls y Fröhlich, el valor predicho para  $T_0$  está relacionado con el valor del gap  $\Delta$  a través de la expresión  $2\Delta = 3.52 k_B T_0$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Un valor grande de  $\Delta$  se traduce pues en una temperatura  $T_0$  también grande<sup>3</sup>. En el rango  $T_c < T < T_0$ , tiene lugar un proceso de tipo orden-desorden con la distorsión periódica de la red asociada a la CDW, la cual se mantiene localmente (por ello el gap electrónico sobrevive). Por encima de  $T_0$  el gap ha desaparecido por completo, y la red ha transitado a una fase en la que los átomos han sido definitivamente desplazados.

La fuerza del enlace entre los iones de la red en la fase con CDW es diferente para ambos límites (acoplamientos débil y fuerte). Como hemos visto, en el límite de acoplamiento fuerte, la distorsión de la red está fundamentalmente determinada por la formación de enlaces químicos, cuya naturaleza es local. En términos de estructura electrónica, esto se traduce en que la ganancia de energía queda distribuida a lo largo de

---

<sup>3</sup>No obstante, esta relación lineal entre  $\Delta$  y  $T_0$  es sólo estrictamente válida para el caso unidimensional con acoplo débil electrón-fonón. En sistemas bidimensionales, la relación entre estos dos valores debe estar afectada por cuán perfecto es el encaje de la superficie de Fermi, ya que el gap no se puede definir unívocamente, sino que puede variar en función del momento.

una gran porción del espacio de momentos, es decir, esperamos observar la formación del gap en casi toda la zona de Brillouin. La *longitud de correlación* de la CDW ( $\xi_{CDW}$ ), inversamente proporcional al tamaño del espacio recíproco afectado por el gap, es por tanto pequeña en este escenario de acoplamiento fuerte. El caso del límite de acoplamiento débil corresponde al extremo opuesto, en el que  $\xi_{CDW}$  es grande, y el gap se forma en las cercanías del cruce de la banda con el nivel de Fermi. Más adelante se discutirá en la sección 3.4 que la transición estudiada en esta memoria debe clasificarse en una tercera categoría, caracterizada por el acoplamiento fuerte y sin embargo, una alta longitud de correlación electrónica.

## 3.2. Algunos ejemplos de sistemas CDWs en 2D

Debido a las propiedades únicas del estado de CDW, en los últimos años se ha desarrollado una actividad notable en la investigación de este fenómeno en el caso 2D. Una primera aproximación es buscar sistemas 3D estructurados en capas. Otra línea de investigación consiste en estudiar superficies en las que se adsorben monocapas metálicas, para las que se puede estudiar directamente la estructura electrónica mediante técnicas de sensibilidad superficial como ARUPS. En este caso, los electrones característicos de la superficie o de la interfase con el sustrato, están confinados en una región 2D.

En las interfases metal/semiconductor, los estados de banda metálicos están confinados en la región de la superficie de manera natural. Aunque ha habido algunos candidatos de este tipo para la estabilización de una CDW de superficie, no siempre ha existido consenso en la comunidad científica. Algunos ejemplos son los casos de In/Si(111) [132], Sn/Ge(111) [21] y Pb/Ge(111) [22].

Las transiciones de fase observadas en las superficies limpias de Mo(001) y W(001) se han estudiado intensamente desde que fueron descubiertas en los años setenta, y desde entonces se ha analizado en detalle si estas transiciones se pueden entender como asociadas a una CDW de superficie (ver por ejemplo [6]).

Por otra parte, también se han considerado las interfases metal/metal. La primera vez que se observó una transición de fase en una de estas interfases, relacionada con la apertura de un gap en la estructura de bandas de superficie, corresponde al caso del Tl/Cu(001) [15, 16]. Posteriormente, Nakagawa y colaboradores encontraron que la deposición de In sobre Cu(001) en el rango de submonocapa, da lugar a tres estructuras ordenadas que presentan transiciones de fase reversibles [88, 89, 90, 91], de las cuales, la estructura encontrada a 0.63 ML, de periodicidad  $c(4 \times 4)$ , transita a una  $p(2 \times 2)$  al subir la temperatura. Esta transición se ha estudiado exhaustivamente tanto desde el



punto de vista estructural como electrónico [47, 48, 49]. La aparición de un gap, junto con la estabilización de la fase de baja temperatura, permiten interpretar la transición en términos de una onda de densidad de carga con encaje parcial de la superficie de Fermi. Otra de estas fases de In sobre Cu(001) merece especial mención por las similitudes con el sistema Sn/Cu(001) [76, 77], estudiado en esta memoria. Se trata del caso de 0.5 ML de recubrimiento, que da lugar a una reconstrucción de periodicidad  $(9\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}) R45^\circ$ . Esta fase experimenta una transición con la temperatura a una  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  a 350 K, cuya estructura electrónica revela un vector de encaje en la superficie de Fermi que sin embargo, al contrario de lo que ocurre en el sistema 0.5 ML–Sn/Cu(001), no coincide directamente con la periodicidad de la fase de baja temperatura.

### 3.3. Resultados experimentales

#### 3.3.1. Preparación y diagrama de fases del sistema Sn/Cu(001)

##### Procedimiento experimental

La preparación de las diferentes fases del sistema Sn/Cu(001) se llevó a cabo con los procedimientos habituales. En una presión base de ultra alto vacío no superior a  $3 \times 10^{-10}$  mbar, se aplicaron repetidos ciclos de bombardeo iónico de  $\text{Ar}^+$  y posterior calentamiento a aproximadamente 900 K hasta obtener un sustrato limpio de Cu(001). Este procedimiento da lugar a patrones de LEED bien definidos con baja intensidad de fondo, dando cuenta de una alta ordenación atómica de la superficie. La ausencia de contaminantes se comprobó o bien mediante espectroscopía Auger o bien mediante XPS cuando los experimentos se realizaron en una instalación de radiación sincrotrón. El Sn se depositó usando un evaporador provisto de una celda de Knudsen refrigerada por agua. Calentando el Sn en la celda a aproximadamente 1100 K se consigue un ritmo estimado de evaporación<sup>4</sup> de 0.01 ML/min para una distancia típica a la muestra de 20 cm.

##### Secuencia de fases con el recubrimiento

La acusada diferencia entre las redes del Sn y el Cu(001) y la elevada movilidad de los átomos de Sn a temperatura ambiente, da lugar a un rico diagrama de fases para el sistema Sn/Cu(001). Como resultado de la deposición de Sn en un sustrato de

<sup>4</sup>El recubrimiento se mide respecto a la densidad atómica del Cu(001)-(1 × 1), que es de  $1.538 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>.

Cu(001) a temperatura ambiente, se obtienen cinco fases ordenadas a recubrimientos bien definidos por debajo de la monocapa (ML) [4, 5, 80, 105]. En particular, desde el estudio de Argile y Rhead [4] mediante espectroscopía Auger y LEED, se conocen cuatro de esas fases ordenadas:

- $p(2 \times 2)$  a 0.21 ML
- $p(2 \times 6)$  a 0.33 ML con dos dominios rotados  $90^\circ$
- $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  a 0.5 ML con dos dominios rotados  $90^\circ$
- $c(4 \times 4)$  a 0.65 ML

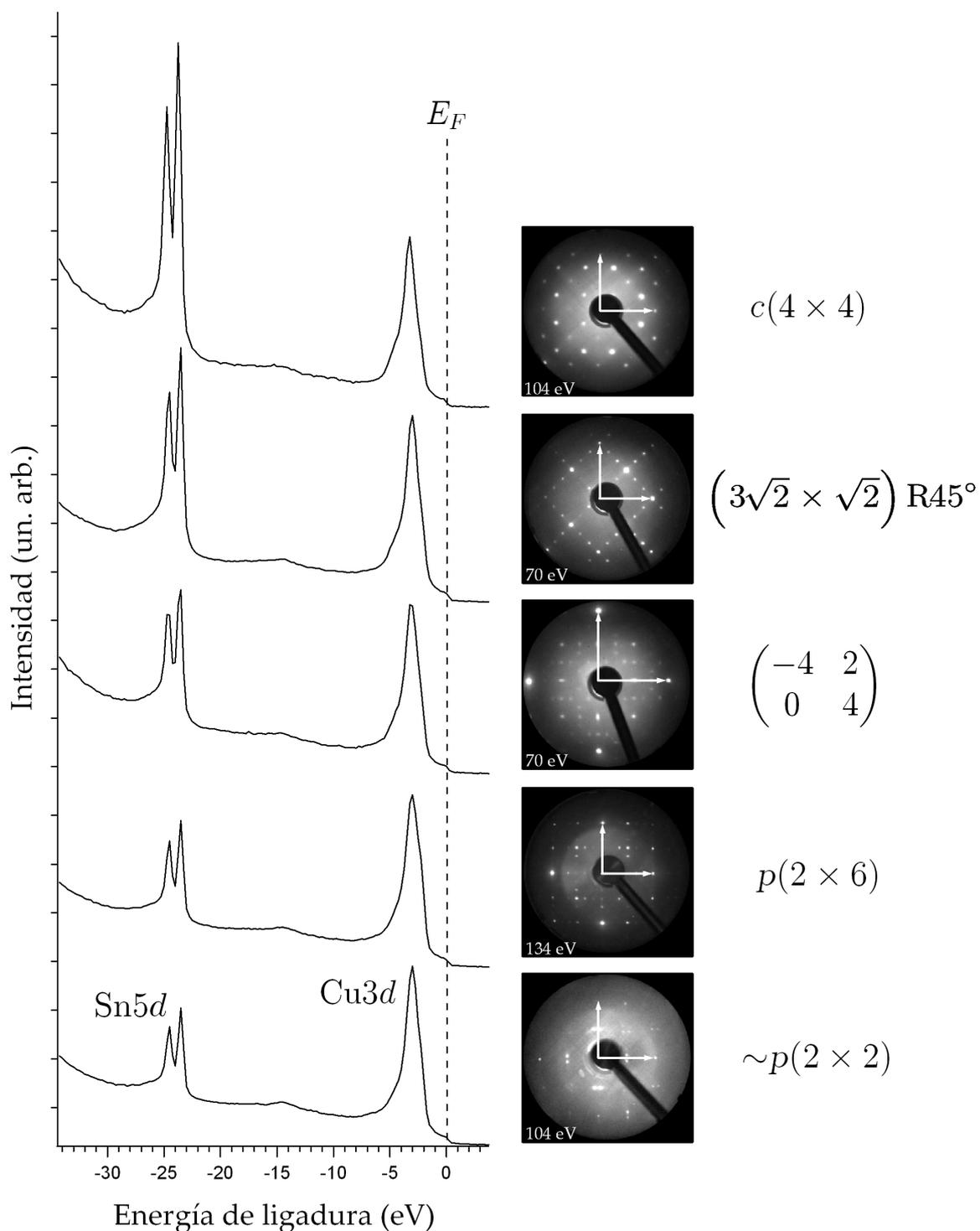
El diagrama de fases ha sido reinterpretado recientemente por McLoughlin et al. [84], que usó simulaciones de LEED de doble dispersión para proponer modelos atómicos para estas cuatro fases. La estructura atómica de la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  ha sido analizada en detalle usando LEED dinámico [101] y será analizada mediante SXRD en el capítulo 4 de esta memoria.

La secuencia de fases se va obteniendo al depositar Sn en pequeños pasos. El recubrimiento se determinó midiendo la relación de intensidades de fotoemisión entre el nivel profundo  $5d$  del Sn y la banda  $3d$  del Cu, a una energía de fotón de 60 eV (ver figura 3.4), y calibrado mediante comparación con los patrones de LEED de estudios previos [5].

La transición de una fase a otra a medida que aumenta el recubrimiento de Sn ocurre siempre mediante coexistencia de fases, puesto que fuimos consecutivamente observando la mezcla de los patrones de LEED en recubrimientos intermedios. En el transcurso de este proceso obtuvimos una fase a un recubrimiento situado entre las fases  $p(2 \times 6)$  y  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  cuyo patrón de LEED sin embargo posee reflexiones que no pertenecen a ninguna de estas fases, con lo que concluimos que se trata de una nueva fase. Esta nueva fase fue raramente observada sin mezcla con las fases inmediatamente superior o inferior en recubrimiento, puesto que tiene un rango de existencia muy estrecho, lo que hace muy difícil su obtención aislada. Esto puede explicar por qué no se ha observado hasta ahora.

La nueva reconstrucción posee una supercelda compleja, cuya relación con el sustrato de Cu(001) expresamos en notación matricial<sup>5</sup> como  $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ . En la figura 3.5(c) se muestra el patrón de LEED y un diagrama identificando las reflexiones, que como se puede ver, indican la presencia de dos dominios rotados  $90^\circ$  en esta fase.

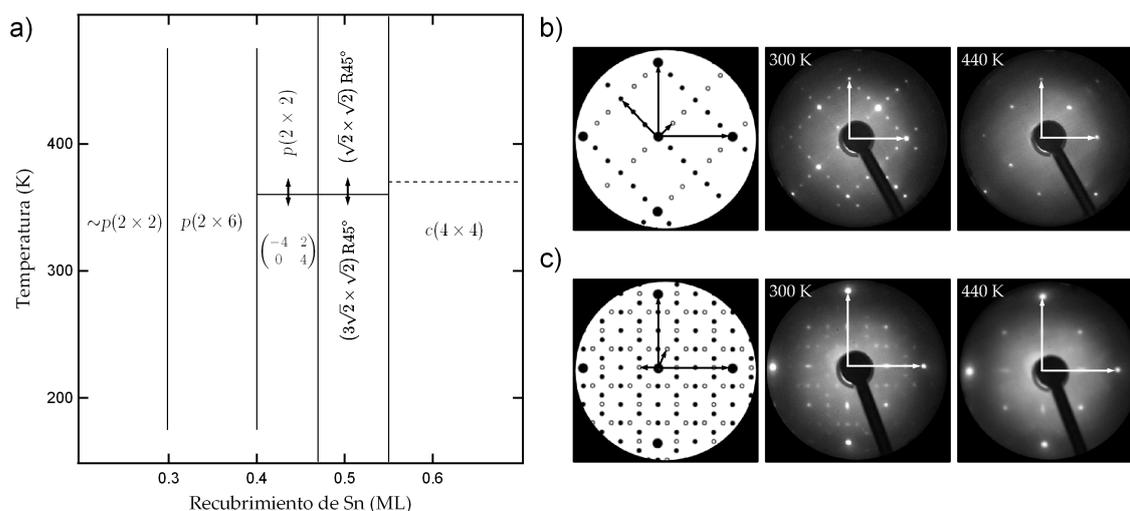
<sup>5</sup>La matriz así indicada es la matriz de transformación que se ha de aplicar a los vectores base de la red superficial del sustrato limpio  $(1 \times 1)$ , para obtener los vectores base de la reconstrucción.



**Figura 3.4:** Secuencia de reconstrucciones obtenidas mediante deposición de Sn a temperatura ambiente sobre Cu(001). A la izquierda, los espectros de fotoemisión tomados con 60 eV de energía de fotón normalizados a la intensidad de la banda 3d del Cu. A la derecha, patrones LEED medidos con la energía de electrón indicada en cada caso. Las flechas son los vectores de la celda unidad ( $1 \times 1$ ) del Cu.

### Estabilidad térmica: transiciones con la temperatura

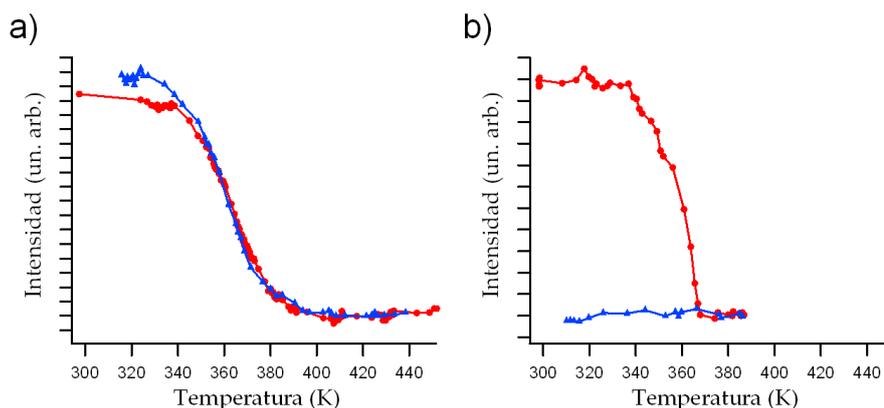
Una vez establecido el diagrama de fases a temperatura ambiente, analizamos el comportamiento de estas fases al variar la temperatura entre 150 y 500 K. Como se aprecia en la figura 3.5(a), las fases de menor recubrimiento  $p(2 \times 2)$  y  $p(2 \times 6)$  no muestran variación de estructura en este rango. No ocurre lo mismo con el resto de las fases. Tanto la fase  $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$  como  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  presentan sendas transiciones al calentar por encima de 360 K. La primera muestra un patrón LEED con periodicidad  $p(2 \times 2)$  a alta temperatura, mientras que la segunda transita a una  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . Ambas transiciones son totalmente reversibles sin signos de degradación al calentar y enfriar repetidamente. La fase de más alto recubrimiento,  $c(4 \times 4)$ , se transforma al calentar en una fase con periodicidad<sup>6</sup>  $c(2 \times 2)$  al llegar a los 370 K. Sin embargo, esta aparente transición de fase está probablemente relacionada con la pérdida de átomos de Sn en la superficie puesto que se convierte en una fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  al llevarla otra vez a temperatura ambiente, lo que sugiere que los átomos de Sn que exceden al recubrimiento de 0.5 ML tienen una menor temperatura de desorción o interdifusión.



**Figura 3.5:** a) Diagrama de fases obtenidas en la deposición a temperatura ambiente en el rango de submonocapa. Las flechas dobles indican transiciones de fase reversibles con la temperatura. b) Patrones de LEED de las fases de 0.5 ML de recubrimiento, para 300 K,  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  y 440 K,  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , medidos con 70 eV de energía de electrón. En el diagrama de la izquierda se representan las reflexiones del sustrato  $(1 \times 1)$  con puntos gruesos, y los dos dominios de la fase de baja temperatura con círculos llenos y vacíos respectivamente. c) Igual que (b) para 0.45 ML (fases  $\begin{pmatrix} -4 & 2 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$  y  $p(2 \times 2)$ ).

<sup>6</sup>Las nomenclaturas  $c(2 \times 2)$  y  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  son equivalentes y refieren a la misma superestructura (fase de alta temperatura para 0.5 ML de recubrimiento).

Aunque el primer análisis del comportamiento con la temperatura de estas fases se hizo midiendo la intensidad de las reflexiones características de los patrones LEED, para un estudio más detallado y preciso se recurrió a la técnica de SXRD en la línea *ID3* del sincrotrón europeo ESRF. En la figura 3.6(b) se muestra la evolución con la temperatura de la reflexión  $(h, k) = (3/4, 1/4)$  de la fase  $c(4 \times 4)$ , quedando claro que esta reflexión, característica de la superestructura, desaparece al calentar y no vuelve a aparecer en el proceso de enfriamiento. La temperatura a la que desaparece por completo es de 370 K. En la figura 3.6(a) se representa la transición con la temperatura del parámetro de orden estructural de la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  mediante la medida de la intensidad de la reflexión  $(h, k) = (5/6, 5/6)$ , que es específica de esta superestructura. Estas curvas indican un proceso totalmente reversible, sin histéresis detectable. La temperatura crítica de la transición se ha estimado a partir del punto de inflexión de la curva, que corresponde a 360 K. En el capítulo 4 haremos un estudio exhaustivo de esta transición estructural a la luz de los datos de difracción de rayos X de superficie que allí se exponen.



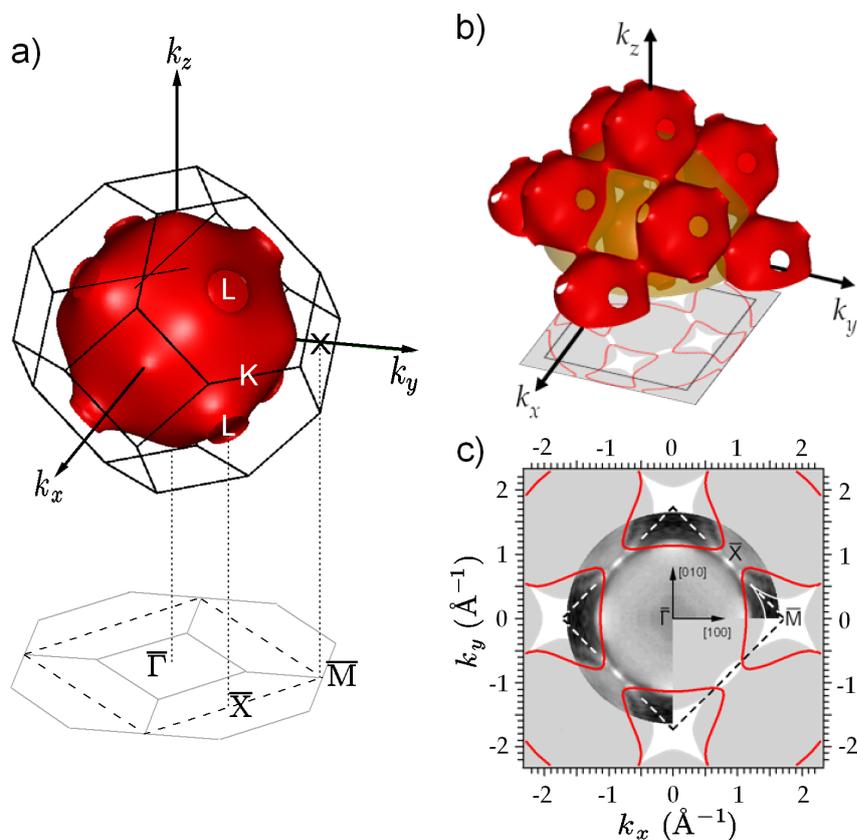
**Figura 3.6:** a) Evolución con la temperatura de la intensidad integrada de la reflexión  $(5/6, 5/6)$  de difracción de rayos X de superficie, específica de la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . La transición es totalmente reversible y sin histéresis. Los círculos rojos representan el proceso de calentamiento y los triángulos azules, el de enfriamiento. b) Medida análoga a (a) para la reflexión  $(3/4, 1/4)$  propia de la fase  $c(4 \times 4)$ , que desaparece a 370 K. Al enfriar, la reflexión no vuelve a aparecer.

A la vista del diagrama de fases del sistema Sn/Cu(001), concluimos que sólo dos recubrimientos dan lugar a fases que transitan con la temperatura en el rango estudiado, y una de ellas, la  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , tiene una superperiodicidad relativamente sencilla y además es fácil de preparar experimentalmente. El estudio de la estructura electrónica se centrará en esta fase, de 0.5 ML de recubrimiento, que resulta ser además un candidato ideal para un caso de onda de densidad de carga de superficie, como veremos en los apartados siguientes.

### 3.3.2. Estructura electrónica

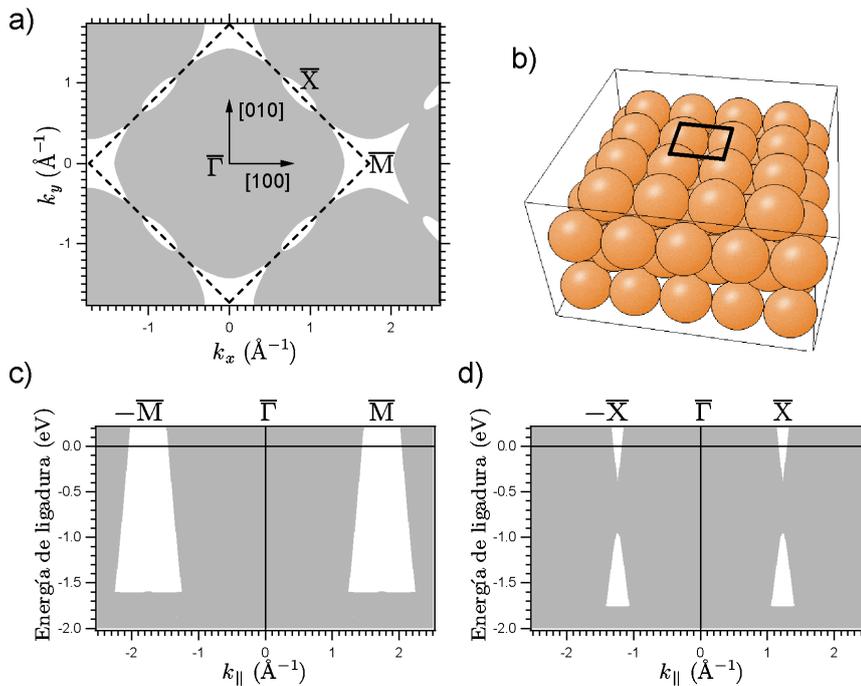
#### Intensidad asociada al sustrato

La estructura electrónica del Cu(001) ha sido ampliamente estudiada y es bien conocida [17]. En este apartado se comentan los elementos más relevantes que serán posteriormente útiles para la interpretación de la superficie de Fermi de Sn/Cu(001). La estructura electrónica de los metales nobles cerca del nivel de Fermi está dominada por la banda de origen orbital  $sp$ , que es la única que cruza la energía de Fermi y que es la responsable de una superficie de Fermi, cuya forma es casi esférica.



**Figura 3.7:** a) Primera zona de Brillouin de volumen de un cristal fcc, con los puntos de alta simetría  $L$ ,  $X$  y  $K$  (el punto  $\Gamma$  es el centro de la zona) La proyección en la dirección  $[001]$  resulta en la zona de Brillouin de superficie del Cu(001) (línea discontinua) con los puntos de simetría  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$  y  $\bar{M}$ , proyecciones de  $\Gamma$ ,  $L$  y  $X$  respectivamente. En rojo, la superficie de Fermi del Cu(001). b) Superficie de Fermi en el esquema repetido. La semiesfera transparente corresponde al vector de onda de los fotoelectrones excitados con 27 eV de energía. c) Logaritmo de la intensidad de fotoemisión integrada en una ventana de 25 meV de energía alrededor del nivel de Fermi para la muestra limpia de Cu(001), con el contorno teórico (en rojo) de la proyección de la banda  $sp$  del volumen.

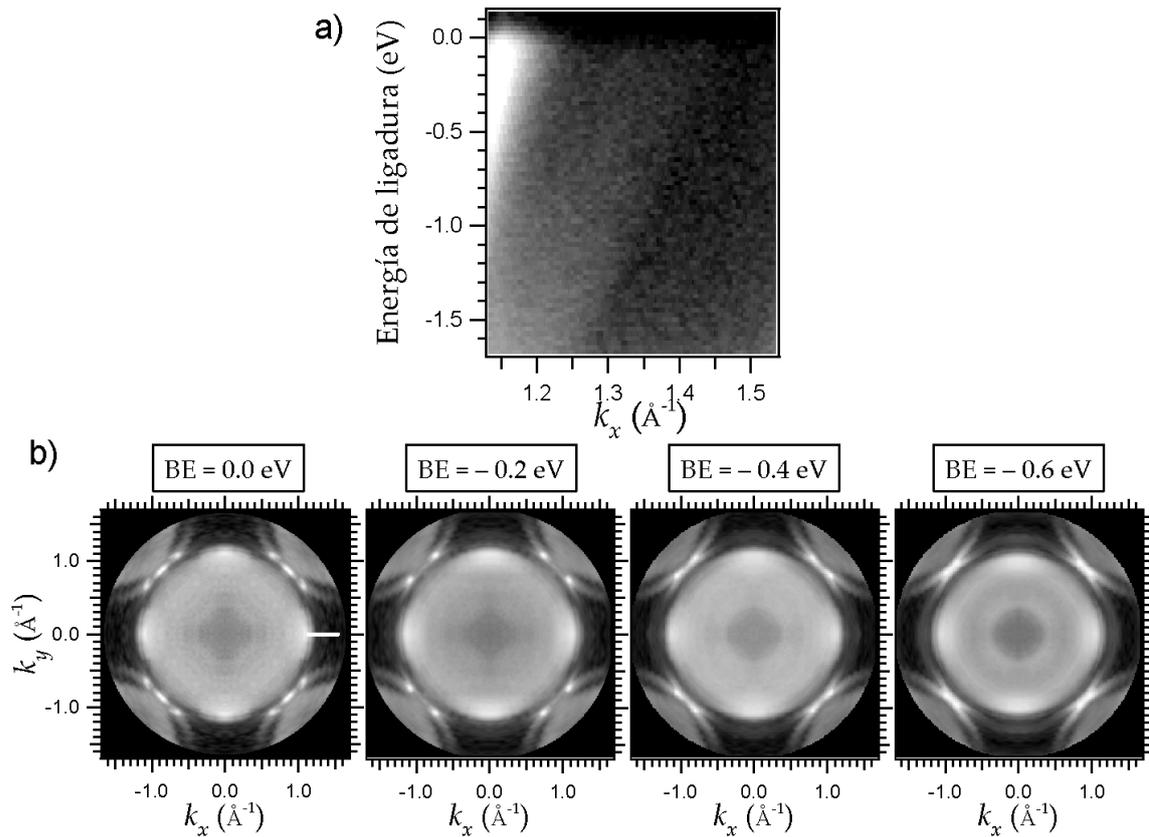
En la figura 3.7(a) se representa esta superficie en la primera zona de Brillouin, calculada mediante un modelo no-ortogonal de dos centros en la aproximación de electrones fuertemente ligados (*tight binding*) de Slater-Koster [62]. A lo largo de las direcciones [111] de la zona de Brillouin se abren gaps de hibridación, dando lugar a los *cuellos* que unen dos cuasiesferas en la representación de zona repetida, como se ve en el esquema tridimensional de la figura 3.7(b). En este panel, la semiesfera transparente representa la distribución de estados iniciales que son excitados con la energía de fotón que hemos usado en los experimentos ( $h\nu = 27$  eV). Esa distribución está representada con el contorno rojo proyectado sobre la dirección [001] perpendicular a la superficie, en el plano  $k_x - k_y$ , en donde se ha pintado en color gris el área del espacio recíproco de la superficie donde se proyectan las bandas de volumen al nivel de Fermi. Como se puede ver, esta proyección deja un gran gap alrededor del punto  $\bar{M}$ , y otro gap más pequeño alrededor del punto  $\bar{X}$  (ver fig. 3.8 para más detalle).



**Figura 3.8:** a) Diagrama del espacio recíproco del Cu(001), con el borde de la primera zona de Brillouin de superficie representado en línea discontinua. La proyección de las bandas de volumen (área gris), deja dos gaps absolutos, alrededor de los puntos  $\bar{M}$  y  $\bar{X}$ . b) Modelo atómico del Cu(001). Para esta superficie, la celda unidad de superficie es cuadrada de lado  $2.556 \text{ \AA}$ , con lo que el lado de la zona de Brillouin representada en (a) es de  $2\pi/2.556 = 2.458 \text{ \AA}^{-1}$ . c) Proyección de las bandas de volumen en el diagrama  $E - k_{\parallel}$  en las direcciones  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  y d)  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ .

La figura 3.7(c) muestra la intensidad de fotoemisión integrada en 25 meV alrededor del nivel de Fermi para el Cu(001) ( $h\nu = 27$  eV). Las líneas discontinuas marcan el

borde de la primera zona de Brillouin de la  $(1 \times 1)$  y el contorno rojo corresponde a la proyección de los estados iniciales de la superficie de Fermi del volumen seleccionados para esta energía de fotón, como se ha explicado anteriormente. El cruce de la banda  $sp$  con la energía de Fermi se observa como la zona de alta intensidad cerca del contorno rojo en  $k_x = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Este cruce se puede ver en el diagrama  $E - k_{\parallel}$  de la figura 3.9(a), y corresponde con muy buen acuerdo con el valor obtenido del cálculo teórico.



**Figura 3.9:** a) Energía de ligadura frente a momento paralelo a lo largo de la dirección  $\bar{\Gamma}\text{M}$  para  $h\nu = 27 \text{ eV}$ . La banda intensa que cruza el nivel de Fermi en  $\sim 1.15 \text{ \AA}^{-1}$  es la banda  $sp$  del Cu volumen. La intensidad difusa que se observa en el medio se debe al borde del gap de volumen (ver texto). b) Logaritmo de la intensidad de fotoemisión (blanco más intenso) medida con  $h\nu = 27 \text{ eV}$  en mapas de momento paralelo para la superficie limpia del Cu(001) en diferentes cortes de energía de ligadura constante. La línea blanca horizontal dibujada sobre la superficie de Fermi (BE = 0 eV) representa el rango medido en (a).

Es importante notar que para  $h\nu = 27 \text{ eV}$ , la banda  $sp$  no corresponde con el borde del gap representado en la figura 3.8(c). La banda  $sp$  se vería en el borde del gap para una energía de fotón de aproximadamente 45 eV. Sin embargo, debido a la alta densidad de estados en este borde, es posible observar una débil intensidad correspondiente a transiciones que no conservan el momento en el proceso de fotoemisión, que es visible a

diferentes energías de fotón, también a 27 eV. Estas observaciones están de acuerdo con resultados experimentales previos [120] y con cálculos teóricos realizados en el marco del modelo de un paso de fotoemisión [73], que predicen transiciones indirectas en la densidad de estados similares a la mostrada en la figura 3.9(a).

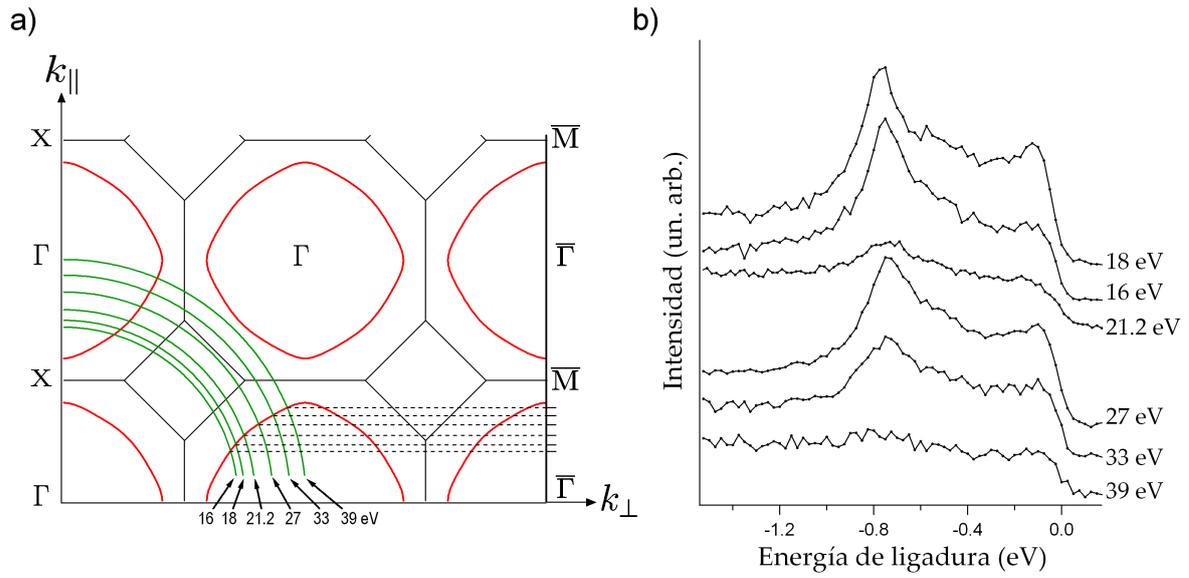
La intensidad observada en los puntos  $\bar{X}$  de la figura 3.7(c) corresponde a un estado de superficie del Cu(001) descubierto por Kevan [65]. Se trata de un estado de tipo Shockley que existe en el gap del punto  $\bar{X}$  mencionado anteriormente. Debido al reducido tamaño de este gap, el estado de superficie está localizado en una región muy pequeña en momento y energía, y dada su proximidad al nivel de Fermi, este estado es más sensible a la contaminación superficial que otros estados de superficie del Cu(001). Su buena visualización es por tanto una garantía de buena preparación de la muestra.

En la figura 3.9(b) se representan además otros cortes a energía constante para energías de ligadura (*binding energy*, BE) de hasta  $-0.6$  eV. La banda *sp* cruza estas otras superficies en valores menores del momento paralelo según decrece la BE, como es de esperar dada la naturaleza parabólica de su dispersión. También se puede apreciar aquí la intensidad proveniente de los efectos de densidad de estados anteriormente explicados, y que perfilan el borde del gap.

### Superficie con Sn. Series ARUPS en la dirección $\bar{\Gamma M}$

Una vez preparamos la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  correspondiente a 0.5 ML de Sn en Cu(001), medimos la intensidad de fotoemisión a lo largo de la dirección  $\bar{\Gamma M}$ , donde encontramos un estado de superficie inducido por la presencia del Sn. Este experimento se realizó en la línea BL33 del sincrotrón sueco MAXLAB. En la figura 3.10(b) se muestran los espectros de fotoemisión para diferentes energías de fotón medidos en  $k_x \simeq 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ . Se aprecia el nuevo estado a la misma energía de ligadura, sin dispersar con la energía de fotón, como es de esperar para un estado de superficie. La figura 3.10(a) muestra también un esquema del espacio recíproco de volumen sondeado para las diferentes energías de fotón. Decidimos realizar el resto del experimento con  $h\nu = 27$  eV puesto que un valor mayor de energía de fotón nos daría intensidad proveniente de la banda *sp* del Cu volumen más cerca del gap (con la consiguiente proximidad al estado de superficie), y un valor menor, si bien implica un incremento en la resolución angular, también conlleva un incremento del número de espectros necesarios para sondear el mismo trayecto en  $k_{||}$ . En este y en todos los demás experimentos realizados sobre este sistema, el plano de polarización de la luz era horizontal y coincidía con el plano de medida.

A continuación se explican las características principales del nuevo estado de superficie para las fases de alta y baja temperatura.



**Figura 3.10:** a) Esquema del espacio recíproco mostrando  $k_{\perp}$  frente a  $k_{\parallel}$  a lo largo de la dirección  $\overline{\Gamma\text{M}}$ . El contorno rojo corresponde a la sección de la superficie de Fermi del Cu. Los círculos verdes representan el rango del espacio recíproco accesible (en la energía de Fermi) para diferentes energías de fotón. b) Curvas de distribución de energía (EDC) para diferentes energías de fotón, tomadas para  $\sim 1.45 \text{ \AA}^{-1}$  a lo largo de la dirección  $\overline{\Gamma\text{M}}$ .

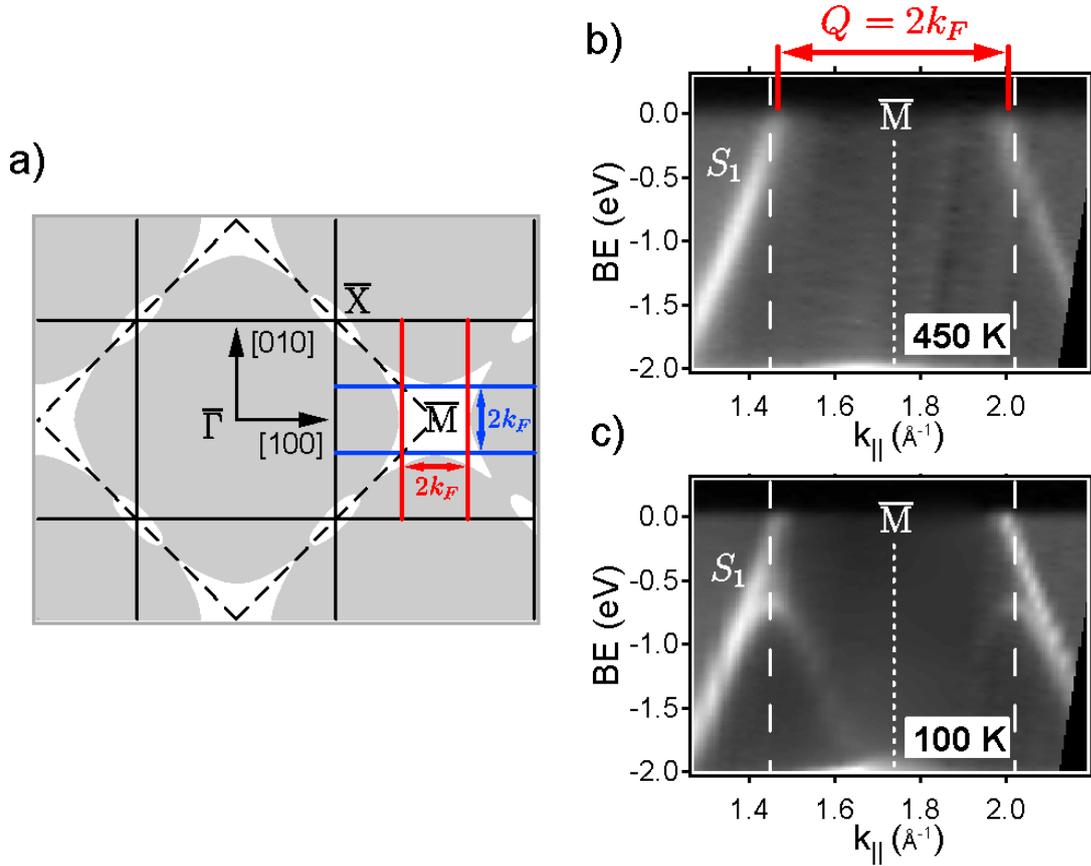
### **Fase de alta temperatura:** $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^{\circ}$

Con la muestra a 450 K (por encima de la temperatura crítica de 360 K), la superficie tiene una superestructura  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^{\circ}$ , para la que la zona de Brillouin es cuadrada, como se muestra en la figura 3.11(a), y de lado  $1.738 \text{ \AA}^{-1}$ . La serie de medidas de ARUPS en la dirección  $\overline{\Gamma\text{M}}$  revelan que el estado de superficie presente en la región del gap tiene las siguientes características (ver figura 3.11(b)):

- Es simétrico respecto al punto  $\overline{\text{M}}$ , que es ahora un punto  $\overline{\Gamma}$  de la reconstrucción.
- Posee una rápida dispersión parabólica hacia el nivel de Fermi sugiriendo un comportamiento de electrón casi libre. Esta dispersión es paralela a la banda  $sp$  del Cu volumen.
- El estado corta el nivel de Fermi en  $1.46 \text{ \AA}^{-1}$  y de nuevo en  $2.01 \text{ \AA}^{-1}$ , el punto equivalente al otro lado del punto  $\overline{\text{M}}$ . Estos puntos de corte definen un vector de encaje  $2k_F$  de  $0.55 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ , valor muy próximo a la tercera parte del tamaño de la zona de Brillouin de superficie ( $0.579 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Atribuimos el origen orbital de este estado de superficie a la banda Sn  $5sp$ -Cu  $4sp$  por analogía con el caso del In/Cu(001) [42]. Un modelo simple de banda única con dispersión parabólica de la forma  $E = E_0 + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m^*$  reproduce muy bien el estado

de superficie experimental con valores de  $E_0 = -6.0$  eV (fondo de la banda) y masa efectiva  $m^* = 1.3m_e$  ( $m_e$  es la masa del electrón).



**Figura 3.11:** a) Diagrama del espacio recíproco del Cu(001) en el que se representan con línea discontinua y continua, el borde de zona de Brillouin de la superficie limpia y con periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45° respectivamente. Las líneas rojas y azules corresponden al borde de zona de Brillouin de la periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45° para ambos dominios. También se muestran los dos vectores  $2k_F$  alrededor del punto  $\bar{M}$  de simetría. b) y c) Estructura de la banda de valencia en escala de grises, medida con 27 eV de energía de fotón a 450 K (fase  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°) y 100 K (fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°), frente a  $k_{||}$ . Las líneas verticales discontinuas son bordes de zona de la  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°, y la línea punteada corresponde al punto  $\bar{M}$ .

### Fase de baja temperatura: $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°

La formación de la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45° por debajo de 360 K afecta notablemente al estado de superficie (ver figura 3.11(c)). La zona de Brillouin de superficie es ahora rectangular con el lado mayor igual al de la fase de alta temperatura y con el otro lado tres veces menor ( $0.579 \text{ \AA}^{-1}$ ). En un rango de energía de  $\sim 0.7$  eV desde  $E_F$ , la

banda se desdobra en dos bandas diferentes. Por un lado, una banda que cruza el nivel de Fermi en el mismo valor de  $k_{\parallel}$  que en el caso de la fase de alta temperatura, y por otro, una banda que se dobla en el borde de zona de Brillouin de la fase de baja temperatura ( $k_{\parallel} = 1.448^{-1}$ ) con una energía máxima de ligadura de 0.7 eV (medida a 100 K), abriendo un gap de superficie que tiene así un valor máximo de 1.4 eV.

La presencia de estas dos bandas es una consecuencia de la existencia de dos dominios en la fase de baja temperatura. La dirección  $\overline{\Gamma M}$  de medida es perpendicular al borde de zona de Brillouin de uno de los dominios y es por tanto lógico encontrar el doblado de la banda, pero es longitudinal en el otro dominio, haciendo inevitable observar también la banda que cruza que aún conserva la periodicidad de la fase de alta temperatura. Es como si midiéramos al mismo tiempo a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [010] de la superficie.

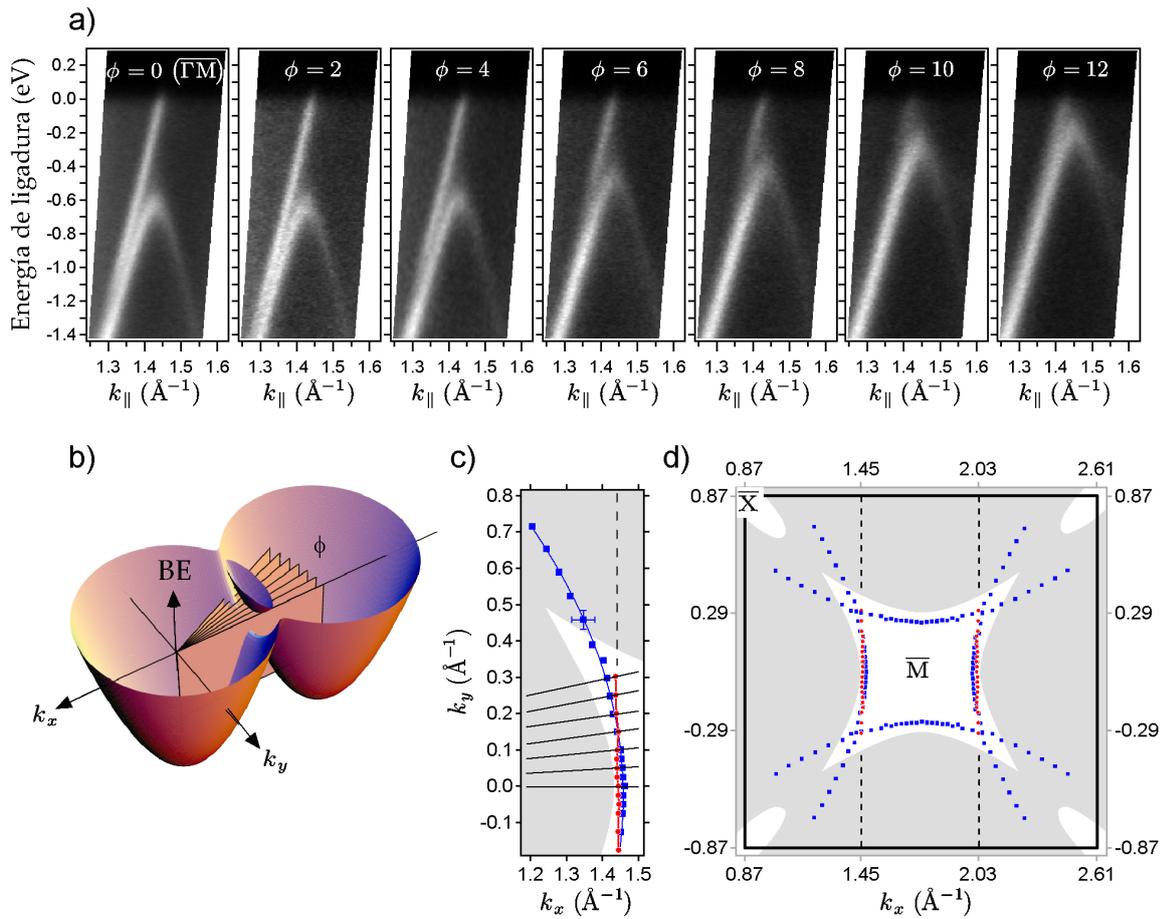
La imposibilidad de medir el gap aislado tiene sin embargo la ventaja de poder observar en la misma medida a temperatura ambiente, el estado electrónico por encima y por debajo de la temperatura de la transición, es decir, el cruce con el nivel de Fermi, y el punto de doblado de la banda. Éste último coincide muy precisamente con el borde de zona de Brillouin de la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^{\circ}$ . De hecho, el vector de encaje  $2k_F$  de la fase  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^{\circ}$  es igual a la periodicidad de esta fase dentro de un margen de  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . Se cumple por tanto la condición de encaje  $Q = 2k_F$  del estado de superficie en la dirección  $\overline{\Gamma M}$ . Cuando más adelante estudiemos el comportamiento del estado en todo el espacio recíproco, advertiremos que la misma condición se cumple en un rango muy amplio de éste, convirtiendo a esta superficie en un sistema paradigmático de transición de fase dirigida por el encaje del contorno de Fermi asociado al estado de superficie.

### Otras direcciones azimutales. Superficie de Fermi

#### ***Supresión del contorno de Fermi***

Para estudiar la evolución del estado de superficie cubriendo toda la zona de Brillouin accesible experimentalmente, medimos series de ARUPS a lo largo de otras direcciones azimutales además de la dirección de simetría  $\overline{\Gamma M}$ . Las medidas se realizaron en una ventana de energía de aproximadamente 1.5 eV por debajo del nivel de Fermi con una resolución de 60 meV en energía y  $0.12^{\circ}$  en ángulo, utilizando para ello un analizador de electrones Scienta SES2002 instalado en la estación experimental de la línea de baja energía de APE del sincrotrón italiano ELETTRA (Trieste). En la figura 3.12 se muestran estos cortes en la zona del gap absoluto de volumen.

Para cada dirección mostrada en la figura 3.12(a), el estado cruza  $E_F$  en un valor



**Figura 3.12:** a) Estructura de la banda de valencia a 300 K mostrando el estado de superficie inducido por la presencia del Sn en la superficie, medido para diferentes direcciones azimutales  $\phi$  respecto a la dirección  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . La banda que se dobla abre un gap que es tanto mayor cuanto menor es  $\phi$ . b) El comportamiento del gap se puede modelar mediante la intersección de dos paraboloides (modelo de electrón casi libre), centrados en el punto  $\bar{\Gamma}_{(0,0)}$  y en el punto  $\bar{\Gamma}_{(5,0)}$  de la  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°, definiendo un *punto de silla* en la zona del gap. c) Representación en el diagrama  $k_x - k_y$  de los puntos de corte del estado de superficie con el nivel de Fermi (contorno de Fermi, cuadros azules) y los puntos de doblado de la banda (puntos rojos). Las líneas continuas marcan las direcciones usadas en las medidas mostradas en (a) y la línea discontinua representa el borde de zona de Brillouin de la  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°. d) Representación de los puntos mostrados en (c) repetidos en toda la zona de Brillouin de la  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°, donde se puede ver la porción del contorno de Fermi de la fase de alta temperatura que queda suprimido por la apertura del gap en la fase de baja temperatura, a lo largo de dos tramos paralelos, en perfecto acuerdo con la condición de encaje.

diferente del momento paralelo  $k_{\parallel}$ , definiendo un punto del contorno de Fermi de la fase  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°. De acuerdo con el comportamiento de electrón casi libre indicado anteriormente, el valor del momento de Fermi es casi constante, y da lugar a un contorno

de Fermi casi circular (ver figura 3.12(c)).

El punto de doblado de la banda detectada para el otro dominio rotado  $90^\circ$ , sigue una línea recta en el plano  $k_x - k_y$ , que coincide con el borde de zona de Brillouin de la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°. La apertura del gap en esta banda no es la misma para todas las direcciones, sino que va disminuyendo con el ángulo azimutal de medida, y termina desapareciendo para  $\phi \simeq 13^\circ$  al tiempo que desaparece también el doblado de la banda. Si bien el contorno de Fermi es curvado (lo que indica en principio un encaje imperfecto), es también verdad que se observa el doblado de la banda (y consecuentemente el gap) en la posición del espacio recíproco impuesta idealmente por la condición de encaje, en tanto que el contorno de Fermi y el borde de zona de Brillouin de la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45° coinciden en una franja de anchura  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ .

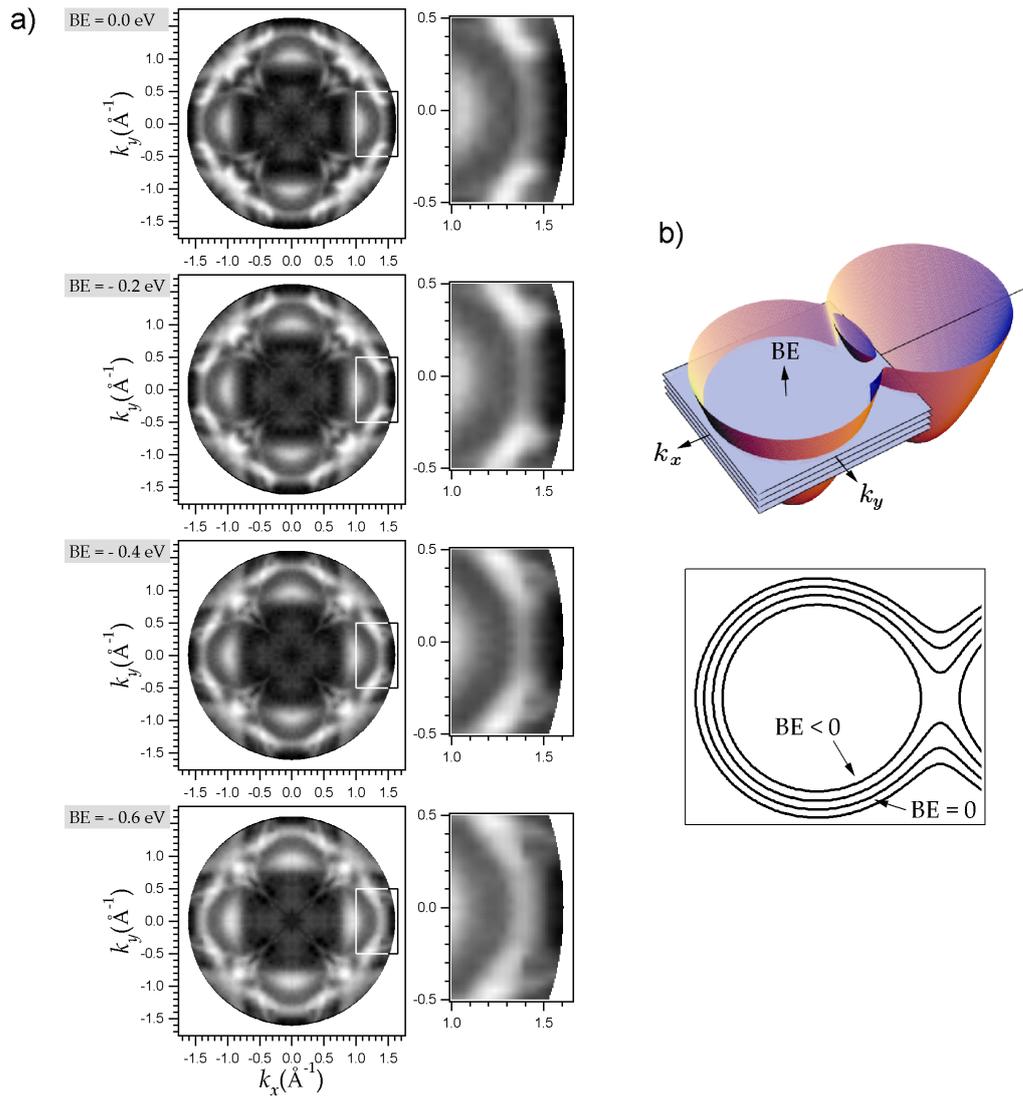
En la figura 3.12(d) se representan estos puntos de corte y de doblado repetidos en el espacio recíproco teniendo en cuenta que la reconstrucción tiene dos planos especulares de simetría. De estos datos estimamos que aproximadamente el 15% de la superficie de Fermi de la fase de alta temperatura, desaparece al transitar a la  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°. Este valor es suficientemente alto como para afirmar que la transición de fase está asociada al encaje parcial del contorno de Fermi en 2D, que da lugar a la apertura de un gap en el estado de superficie, dependiente del momento, en la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°.

### Mapas a energía de ligadura constante

A la vista de estos resultados, se analizan en la figura 3.13 la superficie de Fermi 2D y otros cortes a energía de ligadura constante, medidos a 300 K con energía de fotón de 27 eV.

Como ya vimos en la figura 3.8, la estructura de bandas del Cu(001) presenta gaps absolutos en el nivel de Fermi alrededor de los puntos  $\bar{X}$  y  $\bar{M}$  de simetría, de manera que más allá de estas áreas, esperamos que la intensidad procedente de las bandas del Cu volumen contribuya también a los mapas de superficie de Fermi. A la derecha de cada imagen de la figura 3.13(a), se muestra una vista ampliada del área cercana al gap del punto  $\bar{M}$ . Aquí, la única contribución de las bandas de volumen es el estado *sp* del Cu, que cruza el nivel de Fermi en  $k_x = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$  (para  $h\nu = 27 \text{ eV}$ ). Su intensidad se manifiesta en la región con  $k_x < 1.1 \text{ \AA}^{-1}$  y  $-0.4 < k_y < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ .

El estado de superficie inducido por el Sn es el contorno que aparece en el rango  $1.1 < k_x < 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Su forma circular revela que su comportamiento es, en buena aproximación, de estado bidimensional de electrón casi libre. Para una energía de ligadura  $BE = 0.0 \text{ eV}$  (superficie de Fermi), el tramo en el que aparece el gap (doblado de la banda) posee sin embargo una intensidad residual debido a la presencia de dos dominios rotados  $90^\circ$ , como se explicó anteriormente. Las superficies para  $BE = -0.2, -0.4$  y

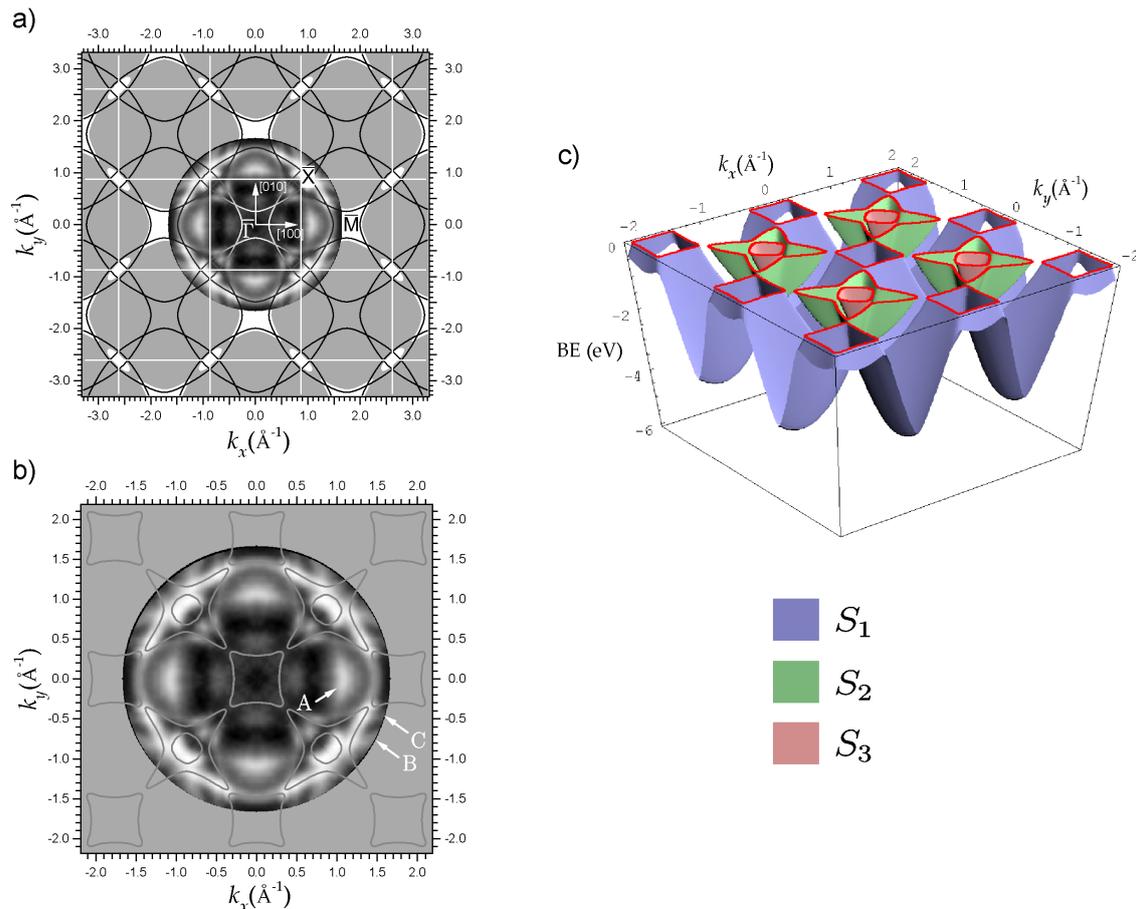


**Figura 3.13:** a) Logaritmo de la intensidad de fotoemisión (blanco, mayor intensidad) medida con  $h\nu = 27$  eV en un mapa de momento paralelo para la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45° del sistema Sn/Cu(001), en cuatro cortes diferentes a energía de ligadura constante. El rectángulo blanco marca el área que está ampliada a la derecha de cada imagen. b) Modelo del estado de superficie, como en la figura 3.12(b). Abajo se representan los diferentes cortes a energía de ligadura constante, que pueden compararse cualitativamente con los mapas del panel (a) en el área ampliada.

$-0.6$  eV son visiblemente diferentes en el tramo del gap, que disminuye al aumentar la BE, y desaparece definitivamente para  $BE = -0.6$  eV. Este proceso aparece ilustrado en la figura 3.13(b), donde se ha modelizado el estado de superficie en la región del gap, como la intersección de dos paraboloides, centrados respectivamente en los puntos  $\bar{\Gamma}_{(0,0)}$  y  $\bar{\Gamma}_{(5,0)}$  de la superestructura  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°.

### Morfología global del estado de superficie

El modelo de electrón casi libre para el estado de superficie, nos permite también ofrecer una explicación al resto de intensidades observadas en la superficie de Fermi. Como consecuencia de la periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , el paraboloides con el que hemos modelizado el estado debe estar repetido en todas las zonas de Brillouin en el diagrama de dispersión en la representación de zona repetida (ver figura 3.14(c)).



**Figura 3.14:** a), b) Logaritmo de la intensidad de fotoemisión integrada en una ventana de energía de 25 meV alrededor del nivel de Fermi para el Sn/Cu(001) ( $h\nu = 27$  eV). En (a), las líneas blancas corresponden a los bordes de zona de Brillouin de la periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , y los contornos cuasi circulares de color negro representan el contorno de Fermi del estado de superficie, repetido con esta periodicidad. En (b) se ha modificado este contorno de acuerdo con la apertura de los gaps en los puntos de intersección del contorno de Fermi. Las intensidades marcadas con las letras A, B y C pertenecen al sustrato, por cuanto que están presentes en el mapa de la superficie de Fermi del Cu limpio. c) Esquema de la dispersión del estado de superficie, modelado como un paraboloides repetido con la periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . En la intersección de estos paraboloides se abren gaps, que dan lugar a la formación de tres ramas en el estado de superficie cerca del nivel de Fermi, nombradas con  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ .

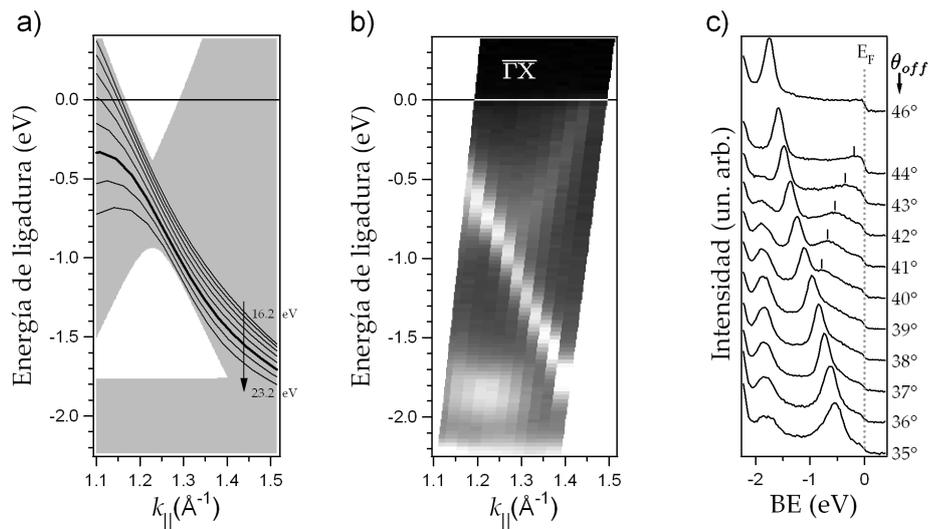
Dado que el momento de Fermi del estado de superficie es mayor que el tamaño de la zona de Brillouin, existen puntos de intersección entre paraboloides, en aquellos lugares del espacio recíproco donde los planos de Bragg se encuentran, y en donde aparecerán gaps debido al efecto del potencial débil de la red de superficie<sup>7</sup>. En la figura 3.14(b) se ilustra este comportamiento, donde ha sido suficiente sin embargo usar la periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45° (panel (a) de esta figura) para reproducir todas las intensidades experimentales al nivel de Fermi. El contorno cuadrado en la región próxima a emisión normal no se observa experimentalmente debido a que no existe gap de volumen, y no es posible ver el estado de superficie aislado. Las intensidades marcadas con las letras A, B y C en la figura 3.14(b) son fácilmente identificables como provenientes del volumen de acuerdo con el análisis hecho previamente para las medidas sobre la superficie limpia.

En la medida con fotones de 21.2 eV de energía a lo largo de la dirección  $\overline{\Gamma X}$  mostrada en la figura 3.15(b), la banda de mayor intensidad corresponde al estado *sp* del Cu volumen, que a esta energía de fotón dispersa muy cerca del borde del gap, según se puede ver en el panel (a) de esta figura. La otra banda menos intensa corresponde a una de las ramas del estado de superficie inducido por el Sn ( $S_3$  en el modelo de la figura 3.14(c)) y la intensidad observada a BE  $\simeq -1.9$  eV corresponde a la rama  $S_2$ .

Tanto  $S_2$  como  $S_3$  se encuentran en el área correspondiente a los estados de volumen, lo que indica que el estado de superficie tiene también carácter de resonancia, dependiendo de la dirección del espacio recíproco en la que se halla presente.

Es de destacar que un estado de superficie muy similar al descrito aquí para el sistema Sn/Cu(001), se puede encontrar en el caso del In/Cu(001) para 0.5 ML de recubrimiento [88, 89]. En una banda bidimensional de electrones casi libres, el valor de  $k_F$  (momento del estado en el punto de corte con el nivel de Fermi), determina la densidad electrónica  $n_{2D}$  a través de la expresión  $n_{2D} = k_F^2/2\pi$ . Para el estado de superficie inducido por el Sn, obtenemos un valor de  $3.4 \times 10^{15}$  electrones/cm<sup>2</sup>, equivalente a  $\sim 4.4$  electrones por celda unidad de la  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°. A pesar del hecho de que el Sn tiene un electrón más que el In, el valor de  $k_F$  es igual en ambos sistemas dentro de la precisión experimental ( $1.46 \text{ \AA}^{-1}$  para el Sn y  $1.44 \text{ \AA}^{-1}$  para el In). Además, ambos experimentan una transición de fase con temperaturas críticas muy parecidas y en ambos el valor del gap que se abre en la fase de baja temperatura es muy similar. Todo esto, añadido al descubrimiento del carácter resonante que posee el estado de superficie, hace pensar que el substrato de Cu(001) desempeña un papel importante

<sup>7</sup>Éste es el potencial por el cual los electrones no son libres sino *casi* libres, y puede estimarse resolviendo la ecuación de Schrödinger en la región próxima al borde de zona de Brillouin para diferentes valores del potencial (ver por ejemplo [8]), y comparando las dispersiones obtenidas con la observada experimentalmente. En nuestro caso, estimamos un valor de entre 0.2 y 0.3 eV para este potencial.



**Figura 3.15:** a) Dispersión de la banda  $sp$  del Cu volumen en la dirección  $\Gamma\bar{X}$  calculada para diferentes energías de fotón (desde 16.2 eV hasta 23.2 eV, en pasos de 1 eV; 21.2 eV en línea gruesa). El área gris corresponde con la proyección total de las bandas de volumen. b) Estructura de la banda de valencia (misma región que (a)) medida con  $h\nu = 21.2$  eV en escala de grises (blanco, mayor intensidad) y c) en curvas de distribución de energía, a lo largo de la dirección  $\Gamma\bar{X}$  (ángulo azimutal  $\phi = 45^\circ$ ), en la región del punto  $\bar{X}$ . El pico intenso corresponde con la banda  $sp$  del volumen, según se desprende de (a). La parábola menos intensa que cruza el nivel de Fermi en  $\sim 1.42 \text{ \AA}^{-1}$  corresponde a la rama  $S_3$  de la figura 3.14(c). También se puede observar la rama  $S_2$  como el pico de energía de ligadura BE  $\simeq -1.9$  eV.

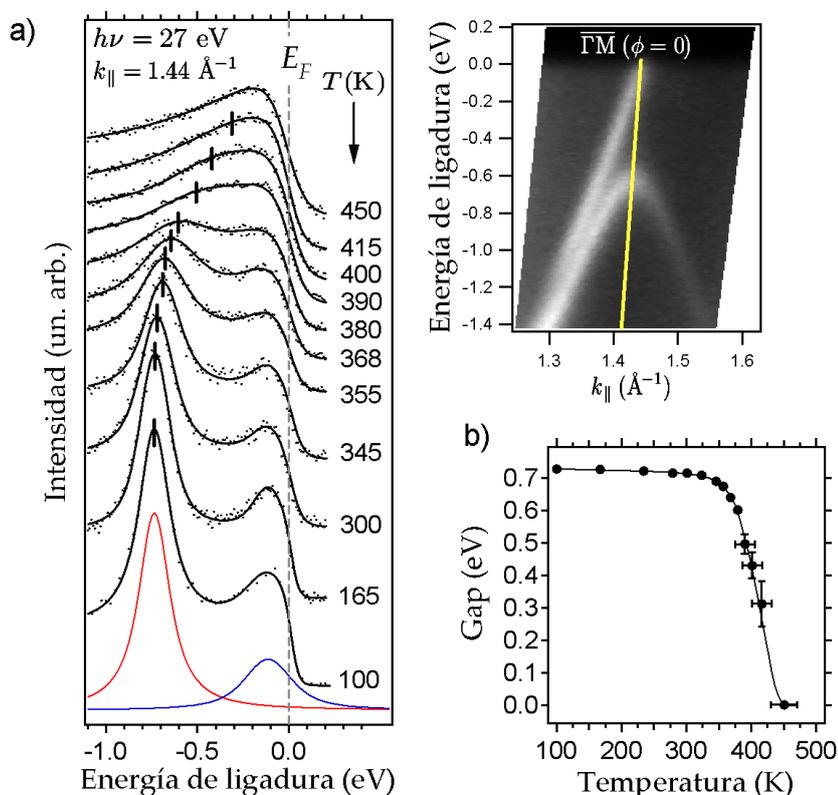
en la influencia electrónica de la formación de estas superestructuras.

Esta idea se ve apoyada por un cálculo de la extensión espacial del estado de superficie en In/Cu(001) [7], en el que se pone de manifiesto que el origen de la resonancia de superficie no es meramente la superposición de los orbitales atómicos del In de la última capa. La función de onda de la banda análoga a  $S_1$  en el sistema In/Cu(001), calculada en este caso en los puntos del espacio recíproco de la dirección  $\bar{X}\bar{M}$  donde cruza el nivel de Fermi, no está localizada sólo en la superficie, sino que se extiende en el volumen hasta una profundidad de 10-20 capas, dejando claro que en la formación del estado electrónico, interviene en gran medida la región por debajo de la interfase, ya en el sustrato de Cu(001). Este comportamiento es esperable también en el caso del Sn/Cu(001), dado el grado de similitud entre ambos sistemas.

### Evolución del gap con la temperatura

Con la intención de caracterizar la transición de fase electrónica, medimos espectros de fotoemisión para diferentes temperaturas para un valor de  $k_{||} = 1.448 \text{ \AA}^{-1}$  a lo largo de la dirección  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . De esta manera estamos estudiando el comportamiento térmico del

gap abierto en el estado de superficie, en torno a la temperatura crítica. La secuencia se puede ver en la figura 3.16(a). Los dos picos que se observan a 100 K corresponden respectivamente al punto de cruce con  $E_F$  y el punto de doblado del estado  $S_1$ . A medida que la temperatura aumenta, la energía de ligadura del punto de doblado decrece progresivamente, y en consecuencia el valor del gap<sup>8</sup> disminuye. A temperaturas por encima de la transición, sólo se observa el pico asociado a la banda que cruza el nivel de Fermi.



**Figura 3.16:** a) Curvas de distribución de energía correspondientes a la línea amarilla de la imagen en escala de grises de la derecha ( $k_{\parallel} \simeq 1.44 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $h\nu = 27 \text{ eV}$ ), para diferentes temperaturas a lo largo de la transición de fase. Las líneas continuas son el ajuste a las curvas experimentales. Las dos componentes usadas en el ajuste se muestran para la curva tomada a 100 K (en rojo el pico de la banda que dobla y en azul el pico de la banda que cruza el nivel de Fermi). b) Representación del gap (energía de ligadura del pico de la banda que dobla) frente a la temperatura, donde se aprecia el decrecimiento abrupto en el rango alrededor de 400 K. La línea continua es una guía para la vista.

<sup>8</sup>En realidad estamos observando sólo parte del valor total del gap, puesto que no tenemos acceso a los estados desocupados.

La energía de ligadura de los puntos de doblado<sup>9</sup> se ha representado frente a la temperatura en la figura 3.16(b). El valor del gap (parámetro de orden electrónico) decrece rápidamente alrededor de 400 K, indicándonos que la transición electrónica sucede a muy pocos grados por encima de la temperatura crítica de la transición estructural mostrada en la figura 3.6(a), que era de 360 K. Como veremos en la sección 4.2.2 del capítulo 4, en la que se describe con detalle la transición estructural, por encima de 360 K existe un régimen de fluctuaciones de dominio entre las fases de alta y baja temperatura. Dado que a estas temperaturas la muestra presenta dominios relativamente grandes con periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , es normal por tanto observar en los experimentos de fotoemisión, la existencia del gap por encima de la temperatura crítica estructural.

Sobre la base de estos datos se puede hacer también un análisis que nos lleve a determinar el parámetro  $\lambda$  de acoplamiento electrón-fonón. En efecto, las medidas de ARUPS se pueden usar para calcular este parámetro en superficies metálicas, siguiendo el método descrito en la referencia [83]. El procedimiento consiste en aprovechar el hecho de que la anchura del pico correspondiente al estado de superficie es igual a  $\hbar/\tau$ , donde  $\tau$  es el tiempo de vida media del hueco generado por la fotoexcitación. Debido a que la dependencia de  $\tau$  con la temperatura está determinada fundamentalmente por la contribución de los fonones, la medida de la dependencia con la temperatura de la anchura del pico del estado de superficie es, en último término, una medida de la dependencia con la temperatura de la contribución de los fonones al tiempo de vida media  $\tau$ . En el límite de temperaturas altas y bajas energías de ligadura de los estados hueco, la dependencia de la inversa de  $\tau$  con la temperatura, viene dada por la expresión [43]:

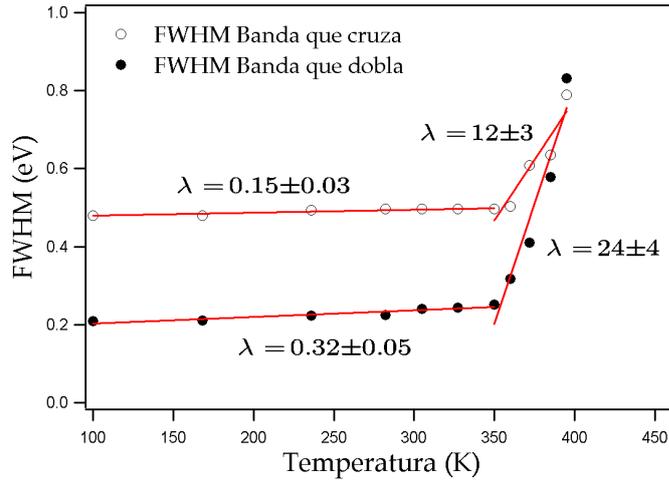
$$\frac{\hbar}{\tau} = 2\pi\lambda k_B T \quad (3.10)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

En el límite en el que es válida la expresión 3.10,  $\lambda$  no es sino  $2\pi k$  veces la pendiente de la recta que surge de representar la anchura del pico del estado de superficie frente a la temperatura. En la figura 3.17 podemos ver esta representación para el pico de la banda que cruza (dobla), representado en azul (rojo) en la figura 3.16(a).

Lo primero que observamos es un acusado cambio en las tendencias de las rectas (y por ende en los valores de  $\lambda$ ), con dos regiones claramente diferenciadas. A temperaturas menores de  $\sim 360$  K, el parámetro de acoplamiento electrón-fonón tiene un valor de  $0.32 \pm 0.05$  para la banda que dobla (correspondiente a la dirección en la que se produce

<sup>9</sup>La posición en energía de ligadura de estos puntos se ha obtenido mediante el ajuste de cada espectro a la suma de un background de Shirley y dos perfiles Voigt, todo ello convolucionado con la función de Fermi.



**Figura 3.17:** Ancho total a media altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) en función de la temperatura, para el pico de la banda que cruza el nivel de Fermi (círculos vacíos) y para el pico de la banda que se dobla (puntos negros). La pendiente del ajuste lineal en cada uno de los regímenes (por debajo y por encima de  $\sim 360$  K), es directamente proporcional al valor de la constante  $\lambda$  de acoplamiento electrón-fonón (ver texto).

la triplicación de la periodicidad en la fase de temperatura ambiente), y de  $0.15 \pm 0.03$  para la banda que cruza el nivel de Fermi (correspondiente a la dirección perpendicular a la anterior). Aunque ambos picos pertenecen al mismo estado de superficie, el valor de  $\lambda$  puede ser diferente dependiendo del momento. En este caso, hay aproximadamente un factor 2 entre los valores de  $\lambda$  para cada dirección, siendo el valor de la banda que cruza el nivel de Fermi, igual al conocido para el Cu volumen ( $\lambda = 0.15$ ) [43, 83].

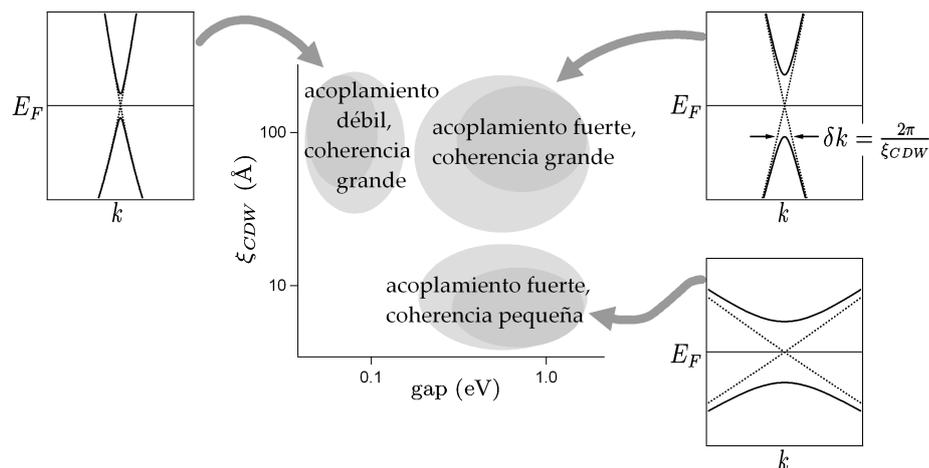
A temperaturas por encima de  $\sim 360$  K, los valores del parámetro de acoplamiento mantienen este mismo factor 2, pero han experimentado un aumento extraordinario, que atribuimos al hecho de que en este rango de temperaturas, el sistema ha entrado en el régimen de fluctuaciones mencionado más arriba, con lo que es difícil hacer cualquier comparación con el acoplamiento encontrado en una superficie que no esté afectada por una transición de fase estructural como es el caso.

### 3.4. Discusión

En la teoría de campo medio (*mean field theory*) de las CDW de Peierls y Fröhlich, introducida al principio de este capítulo, la relación entre la temperatura crítica de la transición electrónica  $T_0$  y el valor del gap  $\Delta$ , se escribe como  $2\Delta = 3.52 k_B T_0$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Para el sistema Sn/Cu(001), el valor de  $2\Delta/k_B T_0$  es  $\sim 45$ , más de diez veces mayor que el valor teórico. Un valor tan alto de este parámetro es una señal inequívoca del *límite fuerte* de la interacción electrón-fonón que da lugar

a la inestabilidad [40, 44, 85, 121, 123]. En la descripción convencional de este límite, debido a la fuerza de la interacción, el gap puede sobrevivir hasta una temperatura  $T_0$  mucho mayor que la temperatura crítica  $T_c$ . En el rango  $T_c < T < T_0$ , las fluctuaciones destruyen el orden a largo alcance, pero existe todavía coherencia local suficiente para observar el gap, dado que estaríamos en un proceso de tipo *orden-desorden*. Sólo por encima de  $T_0$  el cambio estructural es definitivo. En el caso del Sn/Cu(001), el gap se hace cero solamente  $\sim 40$  K por encima de  $T_c$ , un valor de hecho muy bajo, indicando que la ganancia de energía electrónica está involucrada en el proceso de transición de fase, como cabe esperar en el *límite de acoplamiento débil* de la interacción electrón-fonón. Éste es por tanto un comportamiento aparentemente contradictorio, ya que la mayoría de las características de la transición hacen pensar en el límite de acoplamiento fuerte, aunque hay razones para pensar que la entropía electrónica desempeña un papel fundamental como es de esperar en el límite débil.

Es importante notar que un sistema real puede ser más complejo de describir que estos dos casos límite (acoplamientos débil y fuerte). De hecho, T. Aruga [7] ha propuesto recientemente un nuevo paradigma correspondiente a sistemas en el límite de acoplamiento fuerte, pero con una *longitud de correlación* de la CDW ( $\xi_{CDW}$ ) grande en comparación con la *longitud de correlación de red* ( $\xi_{red}$ ) (ver figura 3.18). Por esta circunstancia, la temperatura  $T_0$  en la que desaparece el gap, es mucho menor que la predicha por la teoría de campo medio atendiendo al alto valor del gap, y puede llegar a estar muy poco por encima de la temperatura crítica estructural  $T_c$ .



**Figura 3.18:** Clasificación de las transiciones CDW, atendiendo al tamaño del gap y a la longitud de correlación de la CDW ( $\xi_{CDW}$ ). En cada uno de los encartes se muestra esquemáticamente la estructura electrónica (en una dimensión) para cada caso. Las bandas de la fase metálica se representan con línea de puntos, y las bandas de la fase CDW se representan con línea continua. (Figura tomada de [7]).

Para aclarar esta idea, tengamos en cuenta que  $\xi_{CDW}$  vendría a ser el tamaño del paquete de ondas resultado de sumar las funciones de onda en el rango del espacio de momentos en el que se abre el gap ( $\delta k$  en la figura 3.18), y es una cantidad conceptualmente distinta a la longitud de correlación de red  $\xi_{red}$ , la cual está referida al orden a largo alcance estructural (tamaño de dominios). En nuestro caso, este rango es del orden de  $\delta k \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , según se puede apreciar en la imagen en escala de grises de la figura 3.16(a). Este valor corresponde con una longitud de correlación  $\xi_{CDW} = 2\pi/\delta k \approx 60 \text{ \AA}$ . Esto no quiere decir que la superficie esté dividida en islas de este tamaño medio en la fase de baja temperatura, sino que, en términos cualitativos, los paquetes de onda, que sí son de  $60 \text{ \AA}$  de longitud, están ordenados coherentemente en esta fase, haciendo posible una longitud de correlación de red  $\xi_{red}$  mucho mayor. Lo que ocurre entonces es que a baja temperatura,  $\xi_{red} > \xi_{CDW}$  y el valor del gap es alto. A medida que la temperatura aumenta,  $\xi_{red}$  se va haciendo comparable a  $\xi_{CDW}$  y eventualmente se hace menor que ésta, con lo que la distribución espacial de los paquetes de onda está entonces limitada por  $\xi_{red}$  (en lugar de por  $\xi_{CDW}$ ), hasta desaparecer por completo, momento en el cual el gap se hace cero.

Este hecho puede tener lugar a una temperatura  $T_0$  mucho menor que la predicha por la teoría de campo medio, debido precisamente a que  $\xi_{red}$  reduce su tamaño con relativa prontitud teniendo en cuenta el alto valor de  $\xi_{CDW}$ . En sistemas en los que existe también un gran gap, pero  $\xi_{CDW}$  es intrínsecamente más pequeña, se requiere una mayor temperatura para que  $\xi_{red}$  sea comparable a  $\xi_{CDW}$ , y por tanto, el comportamiento se entiende totalmente en el marco de la descripción convencional del acoplamiento fuerte electrón-fonón.

En el caso del Sn/Cu(001) se entiende que el acoplamiento es fuerte debido al gran tamaño del gap. Pero un valor grande de  $\xi_{CDW}$  hace que el comportamiento del sistema con la temperatura pueda confundirse con el límite de acoplamiento débil. Una fenomenología muy parecida se puede encontrar en el caso del In/Cu(001) para 0.63 ML, cuya superficie presenta una periodicidad  $c(4 \times 4)$  que transita a una  $p(2 \times 2)$  al subir la temperatura [47, 48]. Esta transición, al igual que la descrita en este trabajo para el Sn/Cu(001), corresponden al nuevo paradigma introducido por T. Aruga, de acoplamiento fuerte y alta longitud de correlación de la CDW de superficie.

### 3.5. Conclusiones

En resumen, hemos visto que la deposición de Sn a temperatura ambiente en la superficie de Cu(001), da lugar a varias fases estables, una de las cuales no había sido identificada con anterioridad a este trabajo. Dos de estas fases poseen transiciones

estructurales reversibles con la temperatura, con una temperatura crítica de 360 K.

Se ha estudiado con detalle la estructura electrónica de la fase de 0.5 ML de recubrimiento, para la cual encontramos un estado de superficie cuya dispersión responde al modelo de electrón casi libre. La morfología de este estado de superficie es distinta a alta y baja temperatura. El contorno de Fermi de la fase de alta temperatura queda suprimido a lo largo de grandes porciones paralelas conectadas por un vector de encaje  $2k_F$  que coincide muy precisamente con la periodicidad de la fase de baja temperatura. Como consecuencia, se abre un gap dependiente del vector de onda, que es tanto más grande cuanto más cerca estamos de la dirección del vector de encaje. La apertura de este gap, junto con la transición de fase estructural y el excelente acuerdo con la condición de encaje de una porción significativa del contorno de Fermi, sugieren que la ganancia de energía electrónica desempeña un papel crucial en la transición de fase, como es el caso en la estabilización de una CDW. La transición tiene así todas las características de las transiciones de tipo Peierls, y es uno de los más claros ejemplos de este tipo en un sistema 2D.

El alto valor del gap que se abre en la fase de baja temperatura, nos dice que se trata de una CDW clasificada en el límite fuerte de la interacción electrón-fonón. La predicción de la teoría de campo medio para la temperatura crítica de la transición electrónica, es mucho mayor que la observada experimentalmente. Al estudiar la evolución del gap con la temperatura, observamos que esta transición ocurre sólo  $\sim 40$  K por encima de la temperatura de la transición estructural. Para entender este comportamiento, hemos de tener en cuenta que en este sistema, como en el caso del In/Cu(001), la longitud de correlación de la onda de densidad de carga  $\xi_{CDW}$ , es bastante alta. Por ello, la longitud de correlación de red  $\xi_{red}$  (cuyo valor se hace menor que  $\xi_{CDW}$  a una temperatura muy poco por encima de la temperatura de la transición estructural), es la que en última instancia determina el momento en el que se pierde la coherencia de la CDW y desaparezca el gap, haciendo que la temperatura crítica de la transición electrónica se produzca mucho antes de lo que le correspondería atendiendo sólo al alto valor del gap en la fase CDW.



## CAPÍTULO 4

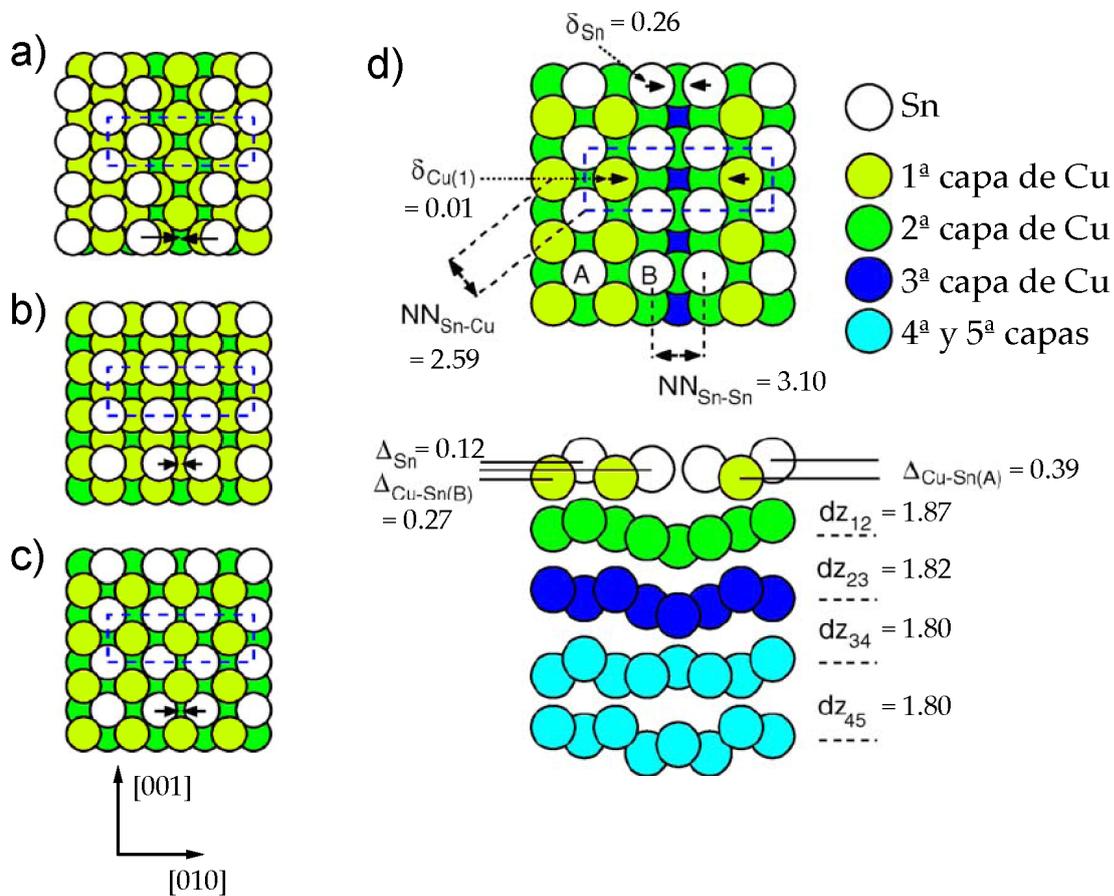
# Transición de fase estructural en Sn/Cu(001): cristalografía de superficie

En este capítulo caracterizamos la transición de fase en 0.5 ML–Sn/Cu(001) desde el punto de vista estructural, a partir de las medidas de difracción de rayos X de superficie, tanto para la fase de alta temperatura como para la fase de temperatura ambiente [78]. Comenzamos para ello con una breve discusión de los modelos atómicos descritos en la literatura para la fase de temperatura ambiente. A continuación se describen los modelos propuestos como resultado del ajuste del conjunto de factores de estructura medidos para ambas fases. Para este ajuste se ha utilizado un nuevo método de optimización, que es un tipo de algoritmo genético llamado *Evolución Diferencial*, diferente de los algoritmos tradicionalmente usados para extraer información cristalográfica a partir de datos de SXRD. Se mostrarán asimismo las imágenes de STM tomadas para las fases de baja y alta temperatura, que junto al análisis de la evolución de los dominios en la superficie, servirán de base para el estudio detallado de la modificación de la estructura a través de la transición. Finalmente se concluye con el resumen de los resultados y la interpretación de la fase de alta temperatura como una fase desordenada, consecuencia de una transición de tipo orden-desorden.

### 4.1. Estudios previos

La adsorción de Sn en Cu(001) fue estudiada por primera vez por Argile y Rhead [4] utilizando una combinación de espectroscopía Auger y LEED. Se descubrieron así las cuatro fases mencionadas en el capítulo 3 de esta memoria. En ese capítulo se estudió la estructura electrónica de las fases que se observan para un recubrimiento de 0.5 ML

de Sn sobre Cu(001), identificando la fase de temperatura ambiente como una onda de densidad de carga. La estructura cristalina de esta fase, que posee una periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  con dos dominios rotados  $90^\circ$ , fue estudiada por McLoughlin et al. en la referencia [84] mediante simulaciones de LEED de doble dispersión. Haciendo una comparación cualitativa de las simulaciones y los patrones experimentales, se llega a la conclusión de que la periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  se debe a una leve modificación de una estructura  $c(2 \times 2)$ . Esta modificación consiste en un acercamiento de dos de cada tres átomos de Sn en la última capa, favoreciéndose un valor de aproximadamente 0.4 Å para este desplazamiento.



**Figura 4.1:** Algunos modelos propuestos en la literatura. a) Modelo *sobrecaja* propuesto en [4]. b) Modelo *sobrecaja* propuesto en [84]. c) Modelo *aleación* propuesto en [84]. d) Modelo *aleación* con fila ausente de átomos de cobre en la última capa, propuesto en [101] (arriba, visto desde arriba y abajo, vista lateral a lo largo de la dirección [010] con posiciones exageradas para mayor claridad). El rectángulo dibujado con línea discontinua representa la celda unidad de la  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . Las flechas sobre los átomos de Sn muestran la dirección del desplazamiento lateral  $\delta_{Sn}$ . Todas las distancias están indicadas en Å.

Pussi et al., en la referencia [101] realizan un estudio estructural mediante LEED dinámico, tomando como punto de partida los modelos propuestos por Argile y McLoughlin (ver fig. 4.1(a), (b) y (c)). Este estudio descarta la posibilidad de un modelo de sobrecapa (*overlayer*), en el que sólo átomos de Sn están presentes en la última capa. Por el contrario, el modelo allí propuesto consiste en una aleación sustitucional de superficie, en la que la última capa posee átomos de Sn en las posiciones  $c(2 \times 2)$ , donde debería haber átomos de Cu. La periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  se formaría mediante la aproximación de parejas de Sn, desapareciendo el Cu situado entre ellos. Esto da como resultado una reconstrucción de tipo *fila ausente* (*missing row*), como se muestra en la figura 4.1(d).

En este modelo, el Sn que queda desemparejado se eleva una altura de 0.39 Å hacia el vacío, respecto a la siguiente capa, compuesta sólo de átomos de Cu. Lo mismo les sucede a los átomos de Sn emparejados, aunque en un valor menor (0.27 Å), dando lugar a un desplazamiento total de la última capa de un 4% respecto a su posición nominal de volumen. El desplazamiento lateral de estos átomos de Sn es de 0.26 Å. En este modelo se consideran cinco capas más de Cu, con un desplazamiento respecto a las posiciones de volumen tanto menor cuanto más profundas son.

Recientemente se ha estudiado también esta fase mediante *dispersión de iones de media energía* (MEIS) [18]. Los resultados apoyan el modelo de la figura 4.1(d), y además descartan la posibilidad de que existan átomos de Sn en capas por debajo de la superficial.

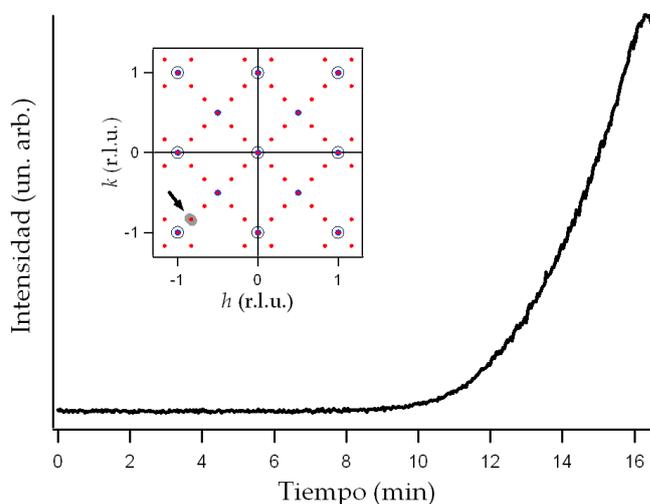
## 4.2. Resultados experimentales

### 4.2.1. Preparación de la superficie

El experimento se llevó a cabo en la línea *ID3* del laboratorio europeo de radiación sincrotrón ESRF. En una presión base de ultra alto vacío no superior a  $3 \times 10^{-10}$  mbar, se aplicaron repetidos ciclos de bombardeo iónico de  $\text{Ar}^+$  y posterior calentamiento a aproximadamente 900 K hasta obtener un substrato limpio de Cu(001). La ausencia de contaminantes se comprobó mediante espectroscopía Auger. La calidad de la ordenación atómica de la superficie limpia se determinó midiendo el tamaño de las terrazas a partir de la anchura de los picos de difracción, según se explica más abajo. De esta estimación, calculamos un tamaño medio de las terrazas de Cu(001) de  $\sim 900$  Å.

### Proceso de evaporación

El Sn se depositó usando un evaporador provisto de una celda de Knudsen refrigerada por agua. Calentando el Sn en la celda a aproximadamente 1100 K se consigue un ritmo estimado de evaporación<sup>1</sup> de 0.01 ML/min para una distancia aproximada a la muestra de 20 cm. Durante el proceso de evaporación, la muestra estaba montada en el difractómetro debidamente alineada, con lo que fue posible medir la evolución con el tiempo de la intensidad de una reflexión propia de la reconstrucción  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . En la figura 4.2 se muestra esta evolución, en donde se observa que pasado un tiempo, la intensidad de la reflexión de orden  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$  empieza a aumentar hasta alcanzar un máximo, momento en el cual se detuvo la evaporación de Sn.



**Figura 4.2:** Evolución con el tiempo de la intensidad de difracción de la reflexión  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$  (marcada con una flecha en el encarte) durante la deposición de Sn en la superficie, a un ritmo constante.

En la figura 4.3(a) se muestra la intensidad de difracción en el barrido en  $h$  y  $k$  esquematizado en el encarte de este panel, después de la deposición de Sn. Ahí se puede apreciar el perfil de la reconstrucción de periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . Se hicieron varias medidas de este tipo en las principales direcciones del espacio recíproco para comprobar que no había rastro de otras reconstrucciones.

### Tamaño de dominios

El ancho de los picos de difracción está estrechamente relacionado con el tamaño de los dominios o terrazas que dan lugar a esa intensidad de difracción. Así por ejemplo,

<sup>1</sup>El recubrimiento se mide con respecto a la densidad atómica del Cu(001)-(1 × 1), que es de  $1.538 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>.

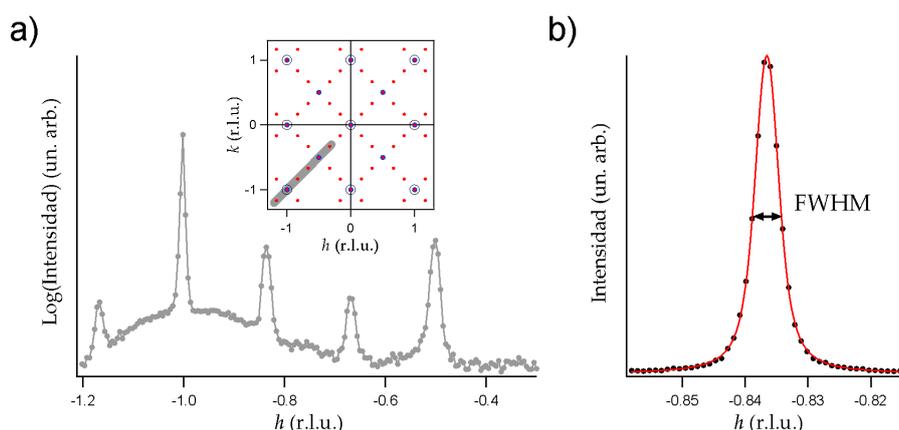
midiendo el ancho de un pico correspondiente a una reflexión de orden fraccionario, podemos estimar el tamaño medio de los dominios de la reconstrucción. Si asumimos que la curva del pico se puede aproximar como una gaussiana, podemos entonces escribir [35]:

$$S(q) = A \cdot e^{-\frac{L^2}{4\pi} q^2} \quad (4.1)$$

donde  $q$  es el momento paralelo transferido y  $L$  es el tamaño medio de los dominios. De esta expresión deducimos que el ancho total a media altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) está relacionado con  $L$  a través de la expresión:

$$\text{FWHM} = \frac{4\sqrt{\pi \ln 2}}{L} \quad (4.2)$$

La medida de un pico de difracción se realiza barriendo en  $h$  o en  $k$  o en ambos, y típicamente  $q$  se representa en unidades de la red recíproca. Para obtener  $L$  en Å, hay por tanto que multiplicar previamente FWHM por  $2\pi/a$ , donde  $a$  es el parámetro de red de superficie.



**Figura 4.3:** a) Logaritmo de la intensidad de difracción en un barrido en  $h$  y  $k$  a lo largo de la dirección señalada en el encarte, sobre la muestra con Sn. Se puede apreciar el perfil de la reconstrucción de periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°. b) Medida precisa de la reflexión de orden  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$ , propia de la reconstrucción, para un valor bajo del momento transferido perpendicular ( $l = 0.2$ ). La anchura total a media altura (FWHM) proporciona información sobre el tamaño de los dominios (ver texto).

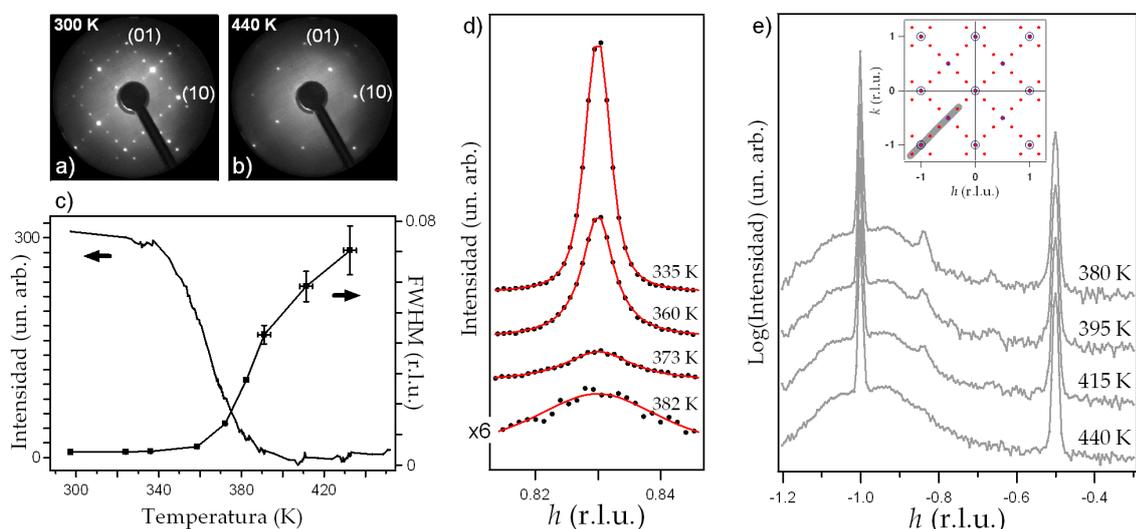
La figura 4.3(b) corresponde a una medida precisa de la reflexión de orden  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$ , propia de la reconstrucción, para un valor del momento transferido perpendicular bajo ( $l = 0.2$ ). De acuerdo con esta medida, el tamaño medio de los dominios es de 480 Å. Es importante mencionar que, aunque la fase se obtiene mediante deposición a temperatura ambiente, justo después de la deposición el tamaño medio de los dominios resultó ser de  $\sim 250$  Å, y sólo después de calentar una vez la fase por encima de la

temperatura de transición, obtuvimos una mejoría en el orden de la fase de temperatura ambiente.

Se puede hacer un cálculo similar para la fase de alta temperatura. Con la muestra a una temperatura de 470 K (fase  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ ), por encima de la temperatura crítica de la transición, medimos la reflexión de orden  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , propia de esta reconstrucción, dando un resultado para el tamaño medio de los dominios de  $\sim 1250 \text{ \AA}$ , superior incluso al tamaño medio de las terrazas que observamos para la muestra limpia de Cu(001), lo que sugiere que la presencia de Sn en la superficie favorece el orden a largo alcance.

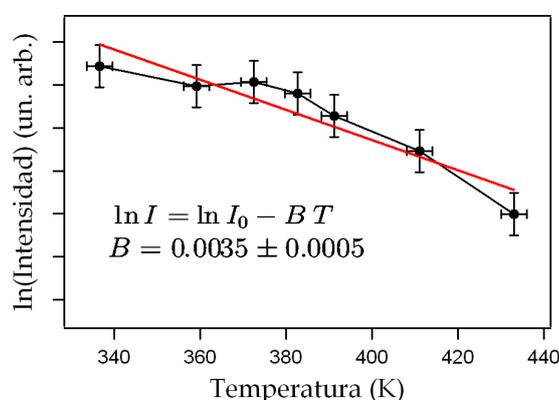
#### 4.2.2. Transición estructural

La figura 4.4(a) y (b) muestra los patrones LEED para las fases antes y después de la transición. Con el objetivo de estudiar el origen y los mecanismos de la transición de fase, utilizamos la técnica de SXRD para medir con alta resolución la reflexión de orden  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$ , propia de la superestructura de la fase de baja temperatura. En la figura 4.4(c) se muestra la dependencia con la temperatura de la intensidad de este pico de difracción, medido para un valor de momento transferido perpendicular bajo ( $l = 0.2$ ), correspondiente a un ángulo de incidencia de la luz de  $1^\circ$  sobre la muestra. La longitud de onda de los rayos X usada para éste y el resto de los experimentos fue de  $0.724 \text{ \AA}$  ( $17119 \text{ eV}$ ).



**Figura 4.4:** Patrones de LEED a 70 eV de energía de electrón para la superficie de Cu(001) con 0.5 ML de Sn, medidos a) por debajo de la temperatura de transición  $T_c$  y b) por encima. c) Intensidad integrada y anchura del pico de la reflexión  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$  frente a la temperatura. El pico se muestra para algunas temperaturas en el panel d) ajustado a un perfil Voigt (en rojo). e) El mismo perfil de la figura 4.3(a), para cuatro temperaturas seleccionadas por encima de  $T_c$ .

En este primer análisis de la transición, la intensidad para cada punto se ha obtenido integrando el ajuste de los barridos angulares (mostrados en el panel (d) de la figura 4.4) a un perfil Voigt<sup>2</sup>. Esta intensidad está atenuada por el efecto de la temperatura a través de un factor de Debye-Waller ( $I = I_0 e^{-BT}$ ). Con el fin de observar la reducción de la intensidad debida sólo a la transición de fase, se ha corregido la curva con este factor, estimado a partir de la reducción de la intensidad de una reflexión no afectada por la transición, en este caso la de orden  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  (ver figura 4.5). El factor se ha estimado en  $0.0035 \text{ K}^{-1}$ . La curva de la figura 4.4(c) da cuenta así de la transición del parámetro de orden estructural, con un punto de inflexión en  $\sim 360 \text{ K}$ , la temperatura crítica de la transición de fase ( $T_c$ ), y sin discontinuidad apreciable.



**Figura 4.5:** Ajuste lineal del logaritmo de la intensidad integrada de la reflexión  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  frente a la temperatura. La reducción de la intensidad en este caso está asociada solo al efecto de la vibración térmica a través de un factor de Debye-Waller ( $I = I_0 e^{-BT}$ ).

La medida de la temperatura se realizó mediante un termopar de chromel-alumel unido al portamuestras en contacto con la muestra, cuya lectura se registraba en el ordenador de medida. Los picos de difracción se midieron a lo largo de la transición en equilibrio termodinámico, subiendo lentamente la potencia de calentamiento y esperando a la estabilización para cada punto de la curva. El experimento se hizo de igual forma enfriando desde la fase de alta temperatura, lo que dio como resultado una curva igual con inflexión en  $360 \text{ K}$ , de donde concluimos que la transición se produce sin histéresis observable en el límite de la resolución experimental (ver figura 3.6(a), del capítulo 3). Tanto la ausencia de histéresis como el cambio continuo en la intensidad del pico, hacen pensar en una transición de segundo orden.

En el mismo panel (c) de la figura 4.4 se muestra (respecto al eje de la derecha) la evolución de las anchuras a media altura (FWHM) de los picos de la reflexión. Por encima de  $T_c$ , los picos de difracción presentan un ensanchamiento que revela la

<sup>2</sup>Convulsión de lorentziana y gaussiana, aunque en este caso, la contribución gaussiana, que da cuenta de la resolución experimental, fue marginal.

reducción del tamaño de los dominios con periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45° por debajo de 40 Å a  $\sim 400$  K. El panel (e) de la figura 4.4 muestra el perfil del barrido en  $h$  y  $k$  esquematizado en el encarte, para cuatro temperaturas seleccionadas por encima de  $T_c$ .

### Análisis detallado del comportamiento crítico

Hemos visto que la transición del parámetro de orden estructural del sistema que estudiamos, es continua y no parece presentar histéresis observable. Todo esto hace pensar que estamos ante una transición de fase continua<sup>3</sup>. Las transiciones de este tipo ocurren en numerosas superficies, con muy diversos sustratos y adsorbatos. A pesar de esta diversidad, estos sistemas pueden clasificarse en unas pocas *clases de universalidad*, diferenciadas por el comportamiento crítico de la transición de fase. Este comportamiento crítico, observable en ciertas magnitudes características del sistema, se modeliza matemáticamente mediante una ley de potencias<sup>4</sup> de la temperatura reducida  $\tau$  definida en términos de la temperatura crítica de la transición  $T_c$  como:

$$\tau \equiv \frac{T - T_c}{T_c} \quad (4.3)$$

Por ejemplo, como consecuencia de la desaparición del orden a largo alcance (*Long Range Order*, LRO) cuando aumentamos la temperatura, la intensidad del pico de difracción asociado a la periodicidad (parámetro de orden estructural), se hace cero con la siguiente dependencia en  $\tau < 0$  [109]:

$$I_{LRO} \propto |\tau|^{2\beta} \quad (4.4)$$

donde  $\beta$  es el *exponente crítico* en este caso.

Cerca de una transición de fase continua, el sistema presenta además un régimen de fluctuaciones debido a la equivalencia energética entre dos o más configuraciones con la misma simetría, y que por tanto darían un patrón de difracción idéntico. Si enfriáramos lentamente el sistema, sólo una de las configuraciones posibles terminaría predominando. El hecho de que la fase ordenada de baja temperatura posea una u

---

<sup>3</sup>Las transiciones continuas son llamadas de segundo orden según la clasificación de Ehrenfest, frente a las transiciones discontinuas, o de primer orden. Según esta clasificación, las transiciones de orden  $n$  son las que tienen una discontinuidad o una divergencia en la  $n$ -ésima derivada de la energía libre respecto a alguna de sus variables.

<sup>4</sup>En la teoría de Landau de transiciones de fase continuas [70], se asume que la energía libre de Gibbs  $G(T, m)$ , se puede desarrollar en serie de potencias del parámetro de orden  $m$ , alrededor de  $T = T_c$ . La dependencia del parámetro de orden en forma de ley de potencias de la temperatura, surge de la condición de mínima energía,  $\frac{\partial G}{\partial m} = 0$ .

otra configuración es puramente accidental (*ruptura de simetría*). Evidentemente, en sistemas reales, la presencia de defectos o escalones en la superficie hace que a baja temperatura tengamos en realidad extensos dominios, uno por cada configuración posible, y todos con el mismo tamaño medio distribuidos uniformemente por la superficie. Si ahora calentamos aproximando el sistema a la temperatura crítica, en el área correspondiente a cada uno de los dominios, aparecerán regiones con la estructura de los demás dominios, que irán creciendo en tamaño y cuya forma y emplazamiento fluctúan con el tiempo. Al tamaño medio de estos subdominios lo denominamos *longitud de correlación*  $\xi$ , y posee una singularidad en  $T = T_c$ , que en sistemas reales es simplemente un máximo debido a que la superficie no es infinita y el crecimiento no puede ser ilimitado. A temperaturas por encima de  $T_c$ , los diferentes dominios fluctúan en igualdad total de condiciones y con longitudes de correlación cada vez menores. El comportamiento crítico de  $\xi$  puede ser modelizado con una ley de potencias como la que vimos para la intensidad del pico de difracción. Escrito matemáticamente,

$$\xi \propto |\tau|^{-\nu} \quad (4.5)$$

Como hemos visto, el orden a largo alcance (es decir, grandes áreas con un solo dominio) desaparece debido al crecimiento divergente del tamaño de los dominios fluctuantes cerca de  $T_c$ . Sin embargo, este régimen de fluctuaciones supone un orden de corto alcance (*Short Range Order*, SRO) con dominios de tamaño  $\xi$ , que por supuesto también contribuyen a la intensidad del pico en un experimento de difracción. Asumiendo una distribución exponencial de los tamaños de dominio, la contribución a la intensidad de difracción debida a este orden a corto alcance es una lorentziana:

$$F_{SRO}(q, T) = \frac{\chi(T)}{1 + q^2 \xi^2(T)} \quad (4.6)$$

donde  $q$  es el momento transferido paralelo y donde la anchura es inversamente proporcional a la longitud de correlación  $\xi$ . La altura del pico (susceptibilidad  $\chi$ ) sigue también una ley de potencias, modelizada con un nuevo exponente crítico  $\gamma$ :

$$\chi \propto |\tau|^{-\gamma} \quad (4.7)$$

En definitiva, según lo visto hasta ahora, el comportamiento crítico del pico de difracción afectado por la transición de fase, posee los siguientes términos:

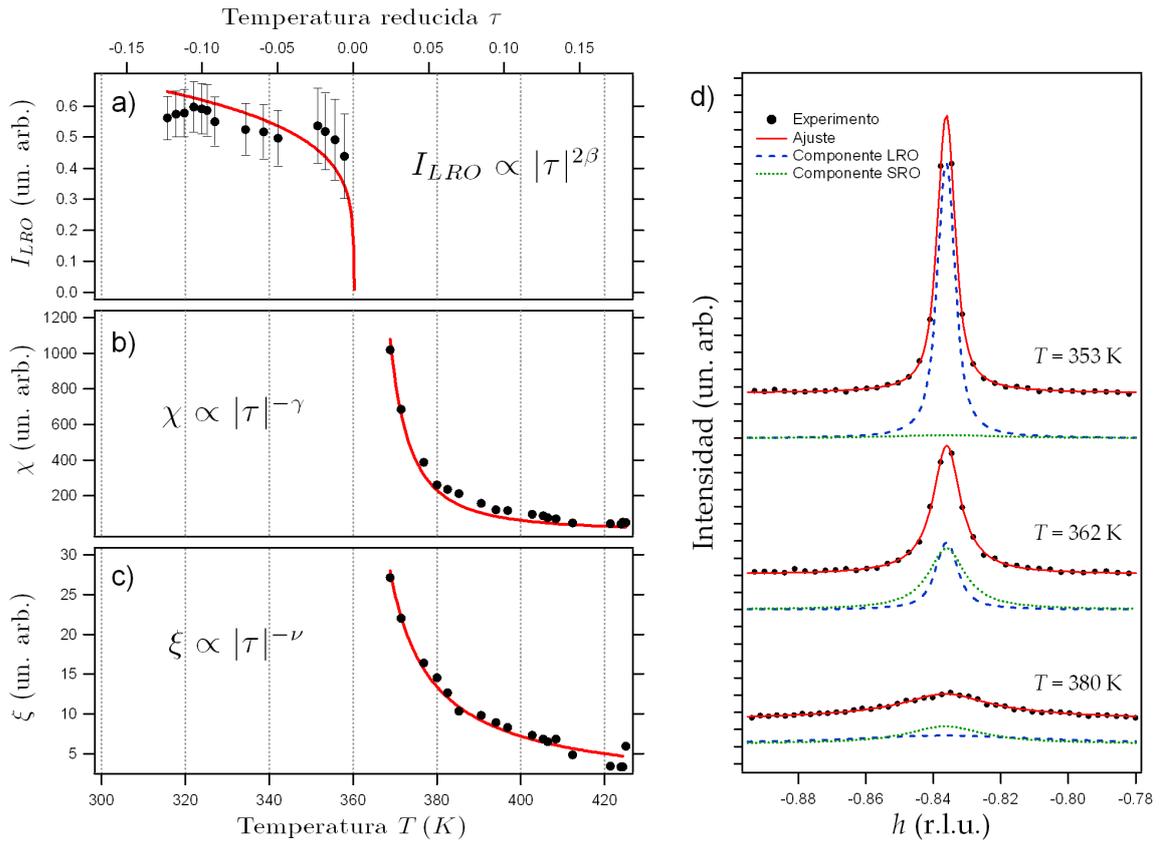
$$S(q, T) = I_{LRO}(T)F(q) + F_{SRO}(q, T) + I_{bg} \quad (4.8)$$

En esta expresión,  $I_{bg}$  es la intensidad de fondo (*background*), y  $F(q)$  es un perfil de convolución con una gaussiana debida a la resolución instrumental (constante a lo largo de la transición) y una lorentziana consecuencia del tamaño finito de los dominios a baja temperatura. Es importante notar que  $S(q, T)$  está afectada por un factor Debye-Waller, y por tanto debe multiplicarse por una exponencial  $e^{-BT}$  que dé cuenta de la reducción de la intensidad debida a la vibración térmica, al margen de la reducción de la intensidad debida a la transición de fase.

En la figura 4.6, se representa el resultado del ajuste realizado para determinar los exponentes críticos de la transición en el sistema Sn/Cu(001). En el panel (d) se muestran tres ejemplos de ajuste a la expresión 4.8 del pico de la reflexión de orden  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$  en temperaturas cercanas a  $T_c$ , una vez corregida la intensidad por la exponencial  $e^{-0.0035T}$ , de acuerdo con el factor de Debye-Waller estimado en la sección anterior con la reflexión de orden  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . La curva punteada de color verde corresponde a la componente ajustada de la contribución de orden a corto alcance, y la curva azul discontinua corresponde a la componente ajustada de la contribución de orden a largo alcance. El ajuste se ha hecho dejando libres el valor de los exponentes críticos  $\beta$ ,  $\nu$  y  $\gamma$  para cada temperatura. El factor  $F(q)$  de la expresión 4.8 se ha considerado de tipo Voigt, con una componente gaussiana fija de anchura 0.0016 r.l.u. Este valor se ha obtenido al ajustar los picos de más baja temperatura, cuya anchura es menor y está limitada por la resolución experimental. Esta anchura gaussiana correspondería con una resolución instrumental de  $\sim 0.0028 \text{ \AA}^{-1}$ . La segunda componente del perfil Voigt es una lorentziana cuya anchura era otro parámetro libre del ajuste. El valor así obtenido para cada exponente crítico en cada temperatura, se ha utilizado para representar en los paneles (a), (b) y (c) de la figura 4.6, la dependencia con la temperatura de  $I_{LRO}$ ,  $\chi$  y  $\xi$ . Al ajustar estas curvas experimentales a las leyes de potencias descritas anteriormente, se obtienen los siguientes exponentes críticos:

$$\begin{aligned}\beta &= 0.11 \pm 0.03 \\ \gamma &= 1.88 \pm 0.20 \\ \nu &= 0.89 \pm 0.25\end{aligned}$$

Estos valores de los exponentes críticos son compatibles con los valores teóricos calculados para el modelo de Ising 2D ( $\beta = \frac{1}{8}$ ,  $\gamma = \frac{7}{4}$  y  $\nu = 1$ ), y por tanto la transición de fase se puede adscribir a la clase de universalidad de Ising 2D. Una justificación al reducido número de clases de universalidad en las que se pueden clasificar las transiciones de fase continuas la ofrece la teoría de Landau-Lifshitz [70], que proporciona un formalismo basado en ideas de gran sencillez y sin embargo de una extraordinaria



**Figura 4.6:** a), b) y c), dependencia con la temperatura de  $I_{LRO}$ ,  $\chi$  y  $\xi$  respectivamente. Las curvas rojas son el ajuste de los datos experimentales a las leyes de potencias con exponentes críticos  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\nu$  (ver texto). Las funciones  $\chi$  y  $\xi$  divergen teóricamente en  $T = T_c$ . En la práctica no lo hacen por efectos de tamaño finito. d) Tres ejemplos de ajuste del pico de difracción a tres temperaturas diferentes. La componente SRO es despreciable para  $T < T_c$ , al igual que la componente LRO lo es para  $T > T_c$ . En  $T \sim T_c$ , ambas componentes poseen una magnitud comparable.

potencia, que es capaz de establecer las condiciones necesarias, aunque no suficientes, para que una transición continua tenga lugar. Conociendo la naturaleza del parámetro de orden y las simetrías del sistema (es decir, las transformaciones que dejan invariante el hamiltoniano de la superficie) es posible predecir, aplicando el criterio de Landau, si una transición de fase puede ser continua o discontinua.

En el caso de las superestructuras formadas por adsorbatos en superficies, y asumiendo un modelo de *gas de red*<sup>5</sup>, al aplicar las reglas de Landau y de commensurabilidad de Lifshitz, se puede predecir qué superestructuras son susceptibles de ser la fase ordenada de una transición orden-desorden en dos dimensiones [33, 34, 111]

<sup>5</sup>En inglés, *lattice gas model*. En el hamiltoniano utilizado en este modelo se asume que el adsorbato permanece en el mismo sitio de adsorción a lo largo de la transición, y queda caracterizado completamente por su posición en la red de superficie.

(una exposición exhaustiva de estas ideas se puede encontrar en [112] y [99]).

Por ejemplo, en el caso de poder aplicar el modelo de gas de red a nuestra superficie, una red cuadrada como la encontrada en la fase de alta temperatura de nuestro sistema (periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°), sólo podría transitar de forma continua a fases con periodicidad  $(4\sqrt{2} \times 4\sqrt{2})$  R45°,  $(4\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$  R45° ó  $p(2 \times 2)$ , de las cuales, sólo la transición a ésta última tendría un comportamiento crítico adscrito a la clase de universalidad de Ising 2D. Cualquier transición a otra superestructura debería ser discontinua. La fase de baja temperatura de la transición que estamos estudiando, tiene una periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°, que no coincide con ninguna de las anteriores, y sin embargo, la ausencia de histéresis y el cambio continuo del parámetro de orden estructural a lo largo de la transición, no parecen revelar, en los límites de la resolución experimental, que la transición sea discontinua.

No obstante, la existencia de estas características de las transiciones discontinuas pueden ser suprimidas por efectos de tamaño finito o pueden no observarse si la discontinuidad es muy pequeña. Por otra parte, un régimen de fluctuaciones como el observado aquí, es teóricamente posible en transiciones de fase discontinuas con exponentes críticos fijados por la dimensionalidad del sistema [23, 38]. Sin embargo, los valores experimentales que hemos obtenido difieren de los predichos teóricamente en este caso ( $\beta = 0$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\nu = 1/2$ ). La discrepancia en  $\beta$  (0.11 frente a 0) puede explicarse por el hecho de que este valor está fuertemente afectado por la corrección de Debye-Waller usada en el delicado ajuste de los datos. Pero el desacuerdo en  $\gamma$  (1.88 frente a 1) no está justificado. La conclusión es que el comportamiento crítico observado no es compatible con una transición de fase discontinua.

Este resultado no implica que la teoría de Landau no pueda cumplirse en nuestro caso. Por un lado, la resolución experimental puede no ser suficiente para discernir una hipotética simetría en las fases, distinta de las observadas experimentalmente mediante LEED y SXRD. Este orden *oculto* podría ser entonces compatible con las reglas de Landau-Lifshitz, y la transición de fase sería continua, de la clase de universalidad de Ising, a juzgar por el valor de los exponentes críticos.

Pero incluso si éste no fuera el caso, sería necesario describir la interacción en la superficie mediante un hamiltoniano adecuado, diferente del usado en el modelo de gas de red. La fenomenología que describimos más adelante para el sistema Sn/Cu(001) es más compleja que la contemplada en este modelo, debido por ejemplo a que el número de átomos en la superficie es diferente para cada fase (alta y baja temperatura), y es evidente que la transición no tiene lugar exclusivamente en la superficie, sino que está afectada por la difusión de los átomos del volumen, según se explica más adelante en el modelo de desorden propuesto para la fase de alta temperatura.

### 4.2.3. Cristalografía de la superficie

#### Tratamiento de los datos experimentales

De acuerdo con el procedimiento explicado en la sección 2.2.4, tanto para la fase de alta temperatura como la de temperatura ambiente se tomaron barridos en ángulo  $\omega$  como el de la figura 2.12 para un conjunto completo de valores del momento transferido, agrupados en valores en el plano (*in-plane*), husos de truncado del cristal (*crystal truncation rods*) y husos de la reconstrucción (*fractional rods*). De estas curvas se extrae la intensidad integrada aplicando las correcciones derivadas de la geometría del difractómetro y después de normalizar a la *intensidad de monitor*<sup>6</sup>. Para este análisis se utilizó el programa ANA, perteneciente al proyecto ANAROD<sup>7</sup> del sincrotrón europeo ESRF. La intensidad integrada se obtiene ajustando los picos a alguna de las funciones implementadas en el programa ANA a tal efecto, donde se tiene en cuenta la superposición del pico con un fondo de intensidad, que se sustrae para obtener el correspondiente factor de estructura.

A continuación se usa el programa AVE para obtener el conjunto de las reflexiones no equivalentes, aplicando el correspondiente grupo de simetría de la superficie. Para cada reflexión de la que haya más de una equivalente por simetría en el conjunto de los datos, AVE calcula la varianza  $\sigma_1$  que será usada para calcular a su vez un *factor de acuerdo*  $\epsilon_{hkl}$  definido como:

$$\epsilon_{hkl} = \frac{n\sigma_1}{\sum_{j=1}^n (F_{hkl})_j} \quad (4.9)$$

donde  $n$  es el número de reflexiones equivalentes. Con los factores de acuerdo de todas las reflexiones de suficiente calidad se hace la media para obtener un factor de acuerdo total  $\epsilon$ , que es una medida del error sistemático en el conjunto de datos. Una reflexión es de calidad suficiente si la media de todas sus equivalentes es mayor que un *factor de corte* (*cutoff*) por el error estadístico ( $\sigma_2$ ). Este factor de corte puede ser especificado en AVE. En nuestro caso se usó el valor por defecto igual a 2. De esta manera, sólo las reflexiones bien medidas y suficientemente intensas se consideran en el cálculo del factor de acuerdo.

Finalmente, AVE calcula una barra de error para cada factor de estructura de acuerdo a la expresión:

$$\sigma_{hkl} = \sqrt{\epsilon^2 F_{hkl}^2 + \sigma_2^2} \quad (4.10)$$

<sup>6</sup>Intensidad del haz que llega a la muestra, que decrece con el tiempo en el caso de la radiación sincrotrón.

<sup>7</sup>URL: [http://www.esrf.eu/computing/scientific/joint\\_projects/ANA-ROD/robots.htm](http://www.esrf.eu/computing/scientific/joint_projects/ANA-ROD/robots.htm)

El error asociado a un determinado factor de estructura  $F_{hkl}$  está por tanto afectado por el factor de acuerdo promediado sobre todo el conjunto de datos y por su propio error estadístico, de tal manera que aquellas reflexiones de las que no se han medido equivalentes, también tengan un error relativamente realista. No obstante, los errores así asignados por AVE son a veces demasiado pequeños. En esos casos, se asignaron errores de al menos un 10% del factor de estructura correspondiente, para dotar a los datos de un error sistemático, no incluido en el error estadístico asignado por AVE.

La lista de factores de estructura con sus errores y los correspondientes índices de Miller  $h$ ,  $k$  y  $l$ , se escriben en un fichero, que será introducido en ORUGA para el refinamiento de un modelo mediante el algoritmo de *evolución diferencial* explicado en la sección 2.2.6. El proceso de ajuste requiere disponer de un conjunto de datos lo más extenso posible y con factores de estructura compatibles entre sí. En efecto, en los datos originales puede haber por ejemplo factores de estructura sospechosamente pequeños, o tramos de algún huso de difracción que sean patentemente incompatibles con el resto de datos (por ejemplo, dos husos que deben ser idénticos por razones de simetría, no lo son en cierto rango de  $l$  por desalineamientos del difractómetro u otros motivos experimentales). En tales casos es aconsejable volver a integrar las reflexiones correspondientes para descartar cualquier error humano durante el primer proceso de análisis, cosa por otra parte bastante probable teniendo en cuenta la ingente cantidad de reflexiones que típicamente se miden y el grado de tedio al que se puede llegar. Si una segunda vuelta a los datos sigue proporcionando en alguna parte de los mismos idénticos factores de estructura, es mejor eliminarlos del conjunto de datos, aun a costa de perder información, que de todas formas es muy probable que no corresponda con la realidad.

### Estimación de los parámetros del algoritmo de optimización

A la hora de iniciar el ajuste de los datos experimentales usando el algoritmo de evolución diferencial, no sólo hay que introducir el fichero de factores de estructura experimentales obtenido con el programa AVE y el modelo inicial con sus parámetros. También hay que indicar a la rutina cinco parámetros intrínsecos al algoritmo genético, que se describen a continuación:

- **Número de generaciones:** Es el número máximo de iteraciones que queremos que se realicen. Cuantas más iteraciones, más tiempo lleva hacer el ajuste, aunque se obtendrá un mejor acuerdo entre curvas teóricas y experimentales. No obstante, llegado un punto, no tiene sentido seguir iterando puesto que el algoritmo evoluciona cada vez más lentamente, y las mejoras son insignificantes.

- **Constante de mutación:** Es un valor entre 0 y 1 que se usa para crear diversidad genética. Un valor grande implica una mayor diversidad genética, y por tanto, es más probable llegar a una solución satisfactoria; pero si el valor es demasiado alto, el ajuste puede tardar mucho en converger.
- **Multiplicador del tamaño de población:** Es un número entero que se multiplica por el número de parámetros libres del ajuste para obtener la cantidad de posibles valores que puede tomar cada uno de los parámetros dentro de su rango de validez<sup>8</sup>. Por ejemplo, si tenemos 20 parámetros libres, y utilizamos un multiplicador de valor 5, la exploración se realizará dividiendo el intervalo de validez de cada parámetro por  $5 \times 20 = 100$ . Si utilizamos un valor demasiado alto, estaremos exigiendo una precisión en la determinación de los parámetros que es mayor de la que se puede esperar de los datos experimentales.
- **Constante de recombinación:** Es un valor entre 0 y 1 que controla el peso que ha de darse a los resultados de una generación para crear la siguiente. Un valor próximo a 1 implica que una generación será genéticamente muy parecida a la anterior. Un valor próximo a 0 aumentará la diversidad genética con el consiguiente aumento de la probabilidad de encontrar una solución, pero ralentizará el algoritmo.
- **Tolerancia:** Si la función error mejora de una generación a otra una fracción menor que la tolerancia, el ajuste finalizará.

Dado que el programa de ajuste permite la visualización en tiempo real de la evolución del acuerdo entre factores de estructura teóricos y experimentales con cada iteración, en el ajuste de los modelos presentados en este trabajo se ha usado un valor 0 para la *tolerancia* y un número suficientemente alto para el *número de generaciones*, de tal manera que el proceso no terminaba por sí mismo sino que era abortado cuando se creía conveniente.

Por otra parte, el *multiplicador del tamaño de población* se ha elegido acorde al número de parámetros libres en cada caso, de manera que la precisión en los valores de los parámetros estructurales fuera de aproximadamente centésimas de Å, puesto que la precisión que se puede exigir a un conjunto de datos está de todos modos limitada por el error experimental.

Para estimar los valores más apropiados de las *constantes de mutación y recombinación*, se tomó un modelo de seis capas atómicas con 36 átomos en total, parecido al

---

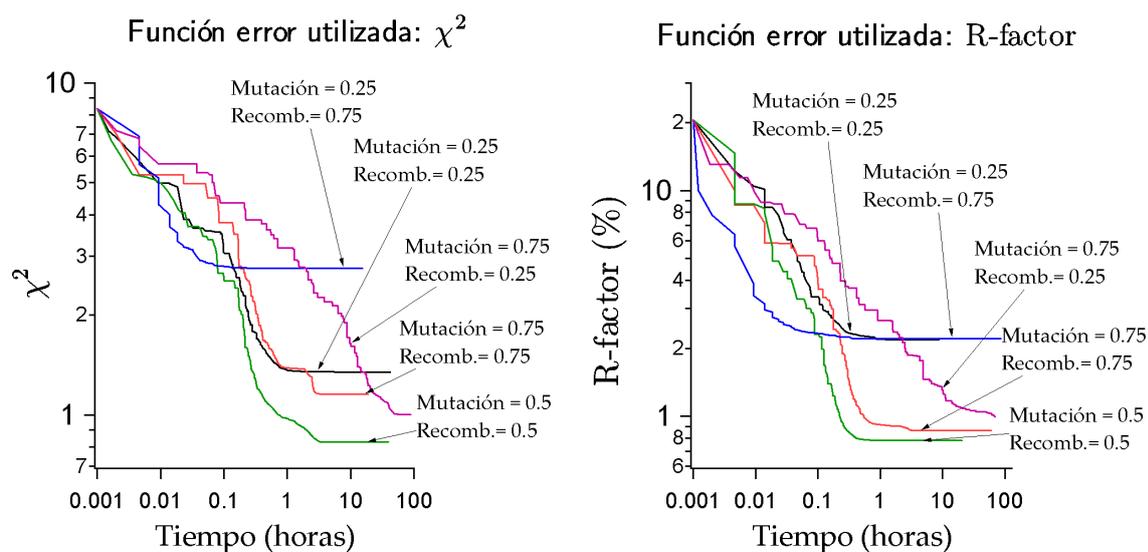
<sup>8</sup>Intervalo en el que un parámetro puede tomar valores. Se introduce a partir de un valor mínimo y un valor máximo.



modelo con el que se hará el ajuste de la fase de baja temperatura, y con el mismo número de parámetros ajustables. Con este modelo se simuló los factores de estructura correspondientes a una determinada configuración atómica, y se usaron estos valores como datos experimentales en una serie de ajustes en los que se utilizaron diferentes combinaciones de constantes de mutación y recombinación. El resultado se puede ver en las figuras 4.7 (donde los factores de temperatura<sup>9</sup> se han tomado como parámetros fijos durante el ajuste) y 4.8 (donde los ajustes se han hecho incluyendo los factores de temperatura como parámetros libres).

### Simulación SIN factores de temperatura

Mutación	Recomb.	Función error utilizada: $\chi^2$		Función error utilizada: R	
		$\chi^2$	R (%)	$\chi^2$	R (%)
0.25	0.25	1.34	3.6	2.32	2.2
0.5	0.5	0.83	4.2	0.96	0.8
0.75	0.75	1.15	2.7	0.98	0.9
0.25	0.75	2.76	23.4	2.59	2.2
0.75	0.25	1.0	3.3	1.13	1.0



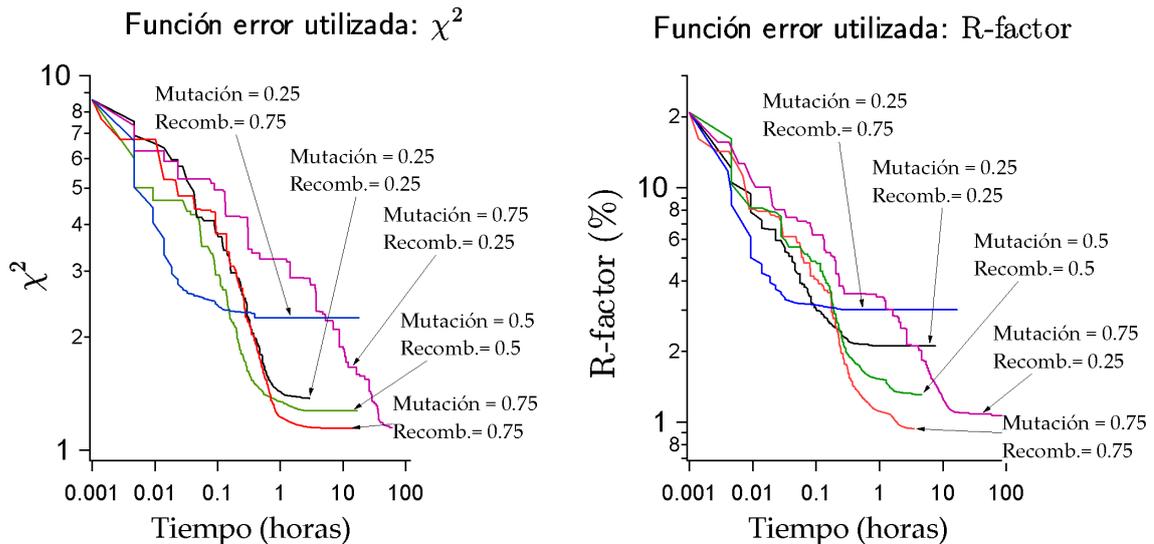
**Figura 4.7:** Resultados de la simulación del ajuste del modelo de prueba sin factores de temperatura. En una primera serie de ajustes se utilizó el  $\chi^2$  para dirigir el algoritmo. Posteriormente se hicieron los mismos ajustes utilizando el R-factor. En ambos casos se calcularon las dos funciones error una vez el ajuste hubo convergido.

El resultado indica que en general, una constante de recombinación baja hace converger el algoritmo más lentamente, y una constante de mutación baja lo hace converger a valores de la función error más altos, con lo que el ajuste es peor. Parece pues que es recomendable usar constantes de mutación y recombinación altas. Estas pruebas se

<sup>9</sup>El factor de temperatura está relacionado con el factor de Debye-Waller según se explicó en la sección 2.2.3.

## Simulación CON factores de temperatura

Mutación	Recomb.	Función error utilizada: $\chi^2$		Función error utilizada: R	
		$\chi^2$	R (%)	$\chi^2$	R (%)
0.25	0.25	1.37	10.3	2.57	2.1
0.5	0.5	1.27	2.5	1.62	1.3
0.75	0.75	1.15	4.9	1.29	0.9
0.25	0.75	2.25	11.3	4.24	3.0
0.75	0.25	1.15	7.1	1.23	1.1



**Figura 4.8:** Resultados de la simulación del ajuste del modelo de prueba con factores de temperatura. En una primera serie de ajustes se utilizó el  $\chi^2$  para dirigir el algoritmo. Posteriormente se hicieron los mismos ajustes utilizando el R-factor. En ambos casos se calcularon las dos funciones error una vez el ajuste hubo convergido.

hicieron utilizando por un lado  $\chi^2$  para guiar el algoritmo, y por otro lado el R-factor (ver definiciones de estas funciones en la sección 2.2.7). Al final del ajuste no obstante se calcularon las dos funciones error, como se indica en la tabla de arriba de las figuras 4.7 y 4.8. De este estudio concluimos que haciendo la optimización con el algoritmo guiado por el R-factor, el proceso no sólo no es menos eficiente sino que el valor de  $\chi^2$  obtenido para la configuración final es en general menor que si el algoritmo estuviera guiado por el propio  $\chi^2$ .

En los ajustes de los modelos de las fases de baja y alta temperatura que se presentan más adelante, se utilizó el R-factor como función error, y 0.75 para las constantes de mutación y recombinación. Tanto las simulaciones expuestas en este apartado como los ajustes de los modelos, se hicieron en un ordenador con procesador *Pentium* IV de velocidad 3.2 GHz, bajo el sistema operativo Windows XP.

### Estimación de los factores de temperatura

Como ya se explicó en la sección 2.2.3, debido a la temperatura, la intensidad difractada se ve atenuada por un factor exponencial que habrá que multiplicar a cada factor de forma atómico calculado teóricamente para poder ser comparado con el valor experimental. Este efecto, modelizado a través del factor de Debye-Waller, introduce una corrección mínima, que sin embargo puede ser importante para los factores de forma atómicos con mayor transferencia de momento. Cuando un átomo vibra por efecto de la temperatura, es como si presentara a los rayos X un radio atómico mayor, que da lugar a un factor de forma atómico que decrece más rápidamente a mayores valores del momento transferido. La expresión de este factor es:

$$e^{-\frac{1}{2}q^2\langle u_j^2 \rangle} \equiv e^{-\frac{B_j(T)}{16\pi^2}q^2} \quad (4.11)$$

donde  $q$  es el momento transferido y  $\langle u_j^2 \rangle$  es el desplazamiento cuadrático medio de la vibración del átomo a lo largo de la dirección del momento transferido correspondiente.

En el programa ORUGA se pueden asignar factores de temperatura asociados al movimiento en el plano y fuera del plano para los átomos que se desee de la celda unidad modelo propuesta. El parámetro ajustable es directamente  $8\pi^2\langle u_j^2 \rangle \equiv B_j(T)$ , en unidades de  $\text{Å}^2$ . Una forma de estimar valores iniciales para el ajuste es a través de las temperaturas de Debye  $\theta_D$  tabuladas en la literatura para los diferentes cristales y superficies. En la *aproximación armónica* de la teoría de dinámica de redes cristalinas [29, 126], el parámetro  $B(T)$  se escribiría:

$$B(T) = \frac{24\pi^2\hbar^2T}{Mk\theta_D^2} \left( f(x) + \frac{x}{4} \right) \quad (4.12)$$

donde

$$f(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\epsilon d\epsilon}{e^\epsilon - 1} \quad \text{y} \quad x \equiv \frac{\theta_D}{T} \quad (4.13)$$

siendo  $T$  la temperatura de la muestra,  $M$  la masa atómica y  $k$  la constante de Boltzmann.

Para  $x \ll 1$ , es decir, para  $\theta_D$  suficientemente menores que  $T$ , la aproximación de orden 2 de  $B(T)$  nos da una dependencia lineal con la temperatura:

$$B(T) \simeq \frac{24\pi^2\hbar^2}{Mk\theta_D^2} T = 11490 \frac{T}{M\theta_D^2} \quad (4.14)$$

donde  $T$  y  $\theta_D$  se introducen en grados kelvin y  $M$  en u.m.a. (unidades de masa atómica) para que  $B(T)$  esté expresado en  $\text{Å}^2$ .

Sabiendo que la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  se midió a temperatura ambiente ( $T = 300$  K) y la de alta temperatura a  $T = 470$  K, y obteniendo los valores de  $\theta_D$  de la literatura (ref. [103] por ejemplo para el Cu y [101] para el Sn de la última capa), podemos estimar los factores de temperatura para los átomos de Cu y Sn de nuestro modelo. En la tabla 4.1 se muestran los valores estimados de  $B$  con los que se pueden empezar los ajustes<sup>10</sup>.

Tipo de átomo	$\theta_D$	$T = 300$ K	$T = 470$ K
		$B(\text{Å}^2)$	$B(\text{Å}^2)$
Sn <i>en el plano</i>	140	1.48	2.32
Sn <i>fuera del plano</i>	140	1.48	2.32
Cu sup. <i>en el plano</i>	200	1.36	2.13
Cu sup. <i>fuera del plano</i>	200	1.36	2.13
Cu volumen	320	0.53	0.83

**Tabla 4.1:** Estimación de los factores de temperatura, relacionados con la corrección de Debye-Waller.

### Ajuste de la fase de Baja Temperatura

#### **Conjunto de datos**

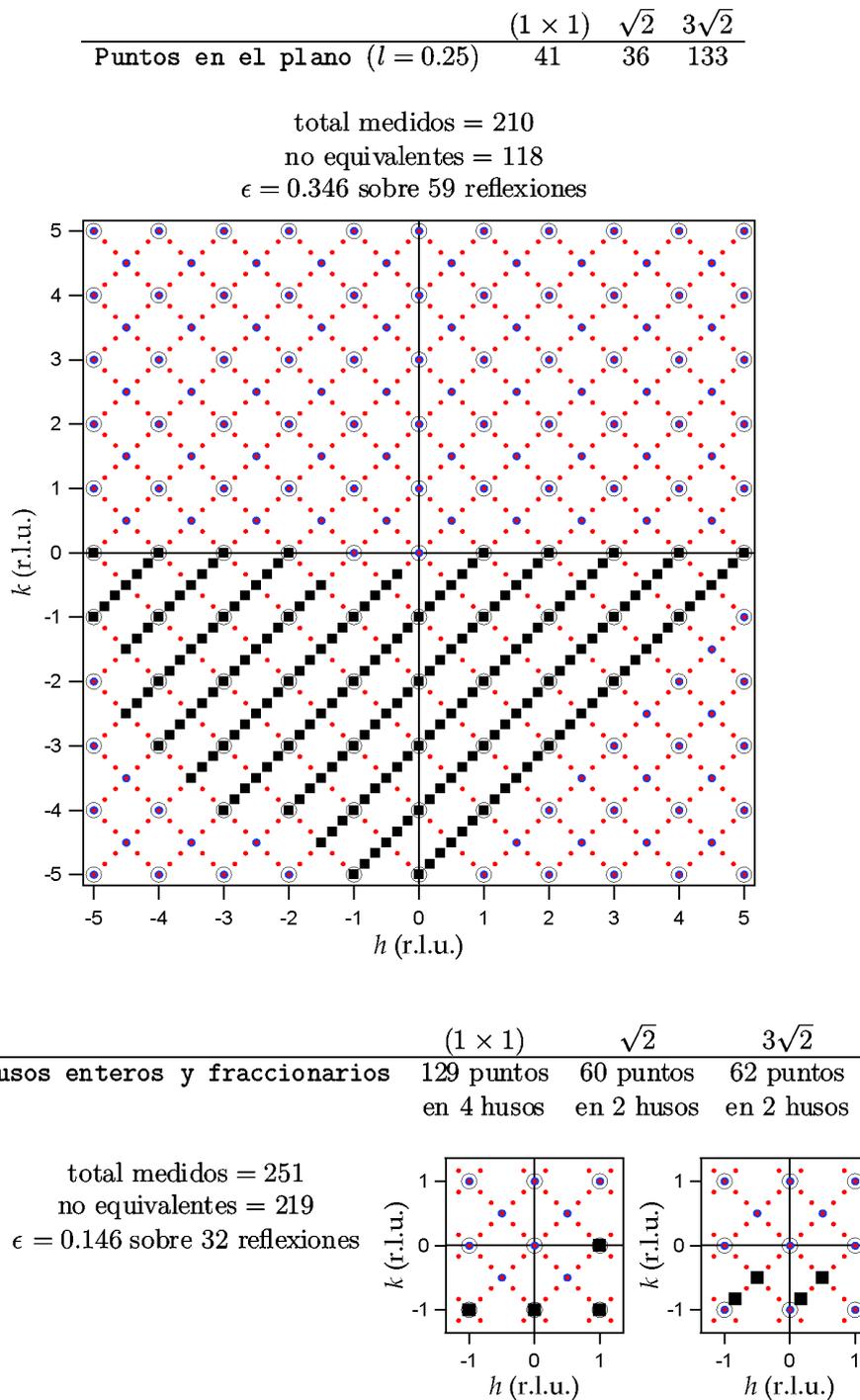
Para un sustrato como el Cu(001), de simetría  $p4mm$ , sólo son posibles 4 grupos de simetría para la reconstrucción con Sn, que sean compatibles con el patrón de LEED observado [52]. Estos grupos son, de menor a mayor grado de simetría:

- Oblicua  $p1$
- Oblicua  $p2$
- Primitiva rectangular  $pm$
- Primitiva rectangular  $p2mm$

Para promediar el conjunto de datos experimentales, se eligió el más restrictivo,  $p2mm$ , dado que el factor de acuerdo obtenido en este caso fue suficientemente bajo (ver figura 4.9), lo que indica que el conjunto de datos es compatible con esta simetría.

En la figura 4.9 se indican todos los factores de estructura medidos para la fase de baja temperatura  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , clasificados en puntos en el plano, husos de truncado de cristal y husos fraccionarios.

<sup>10</sup>Nótese que para el Cu volumen en el caso de  $T = 300$  K, la temperatura de Debye es mayor que 300 K, con lo que no sería válida la aproximación que hicimos de  $B(T)$ . Sin embargo, el valor que se obtiene sin la aproximación es de  $B = 0.55$ , prácticamente igual que con la aproximación.

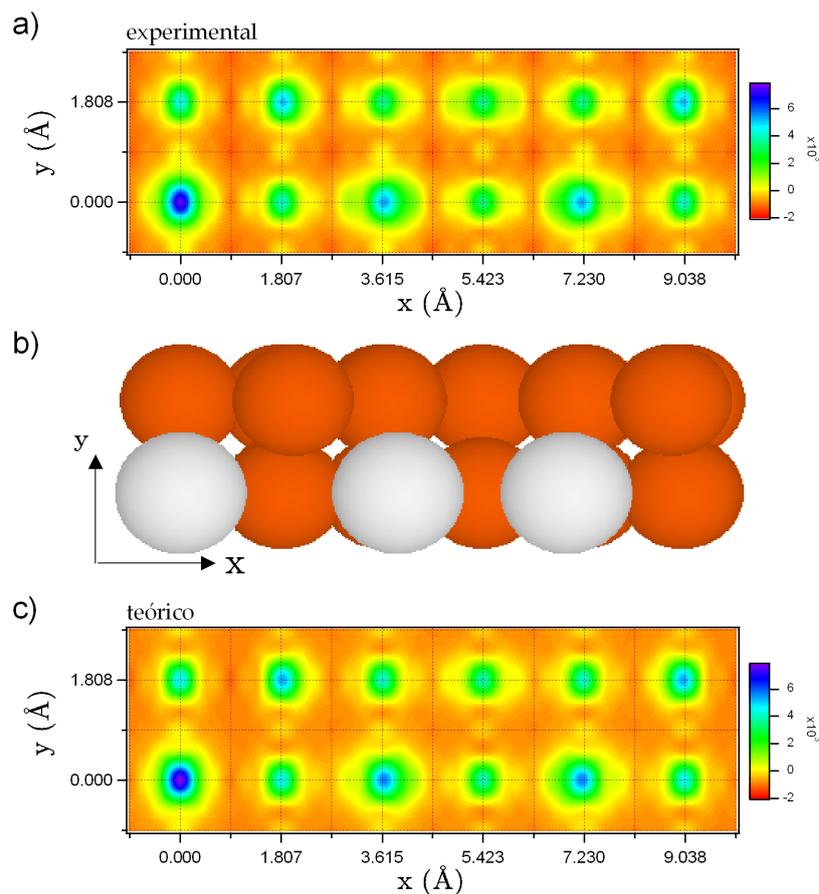


**Figura 4.9:** Puntos experimentales, marcados mediante cuadros negros, medidos para la fase de baja temperatura. Los puntos *no equivalentes* se han obtenido al aplicar el grupo de simetría  $p2mm$ . Se indica también la media del *factor de acuerdo*  $\epsilon$ , calculado para los puntos para los que se tomaron más de una reflexión equivalente. La notación  $3\sqrt{2}$  se refiere a los puntos exclusivamente de la periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , y  $\sqrt{2}$  a los de la periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ .

Los puntos en el plano se midieron para un valor del momento transferido perpendicular  $l = 0.25$ . De los 210 puntos inicialmente medidos, el programa AVE extrajo 118 no equivalentes después de aplicar el grupo de simetría  $p2mm$ . De igual forma, los husos de truncado de cristal medidos en  $(h, k) = (1, 0)$  y en  $(0, -1)$ , son equivalentes según esta simetría, obteniéndose por tanto un total de 3 husos no equivalentes. Los husos fraccionarios comprenden dos husos propios exclusivamente de uno de los dominios de periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , y otros dos husos con información de los dos dominios a la vez (los medidos en posiciones  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ ).

### Diagrama de Patterson

La primera información estructural que se puede obtener del conjunto de datos experimentales, se extrae del diagrama de Patterson, tal y como se explicó en la sección 2.2.5. La figura 4.10(a) muestra este diagrama, obtenido a partir del conjunto de factores de estructura experimentales en el plano.



**Figura 4.10:** a) Diagrama de Patterson experimental obtenido a partir del conjunto de factores de estructura en el plano ( $l = 0.25$ ) para la fase de temperatura ambiente. b) Vista superior de la celda unidad de superficie, resultado del ajuste. c) Diagrama de Patterson teórico calculado con las posiciones atómicas mostradas en (b).

El diagrama de Patterson sólo proporciona información de las distancias atómicas en la celda unidad, y nada dice de los sitios de adsorción. Sin embargo, gracias a él podemos descartar el modelo de la figura 4.1(a), dado que los vectores (3.66,0) y (7.18,0) del diagrama de Patterson (correspondientes a los máximos encontrados cerca de las posiciones nominales (3.615,0) y (7.230,0) respectivamente), no se encuentran en la celda unidad propuesta en ese modelo. El resto de modelos propuestos en la literatura (fig 4.1(b), (c) y (d)), serían cualitativamente compatibles con nuestro diagrama de Patterson experimental, y construiremos nuestro modelo estructural sobre la base de estos supuestos.

### Modelo estructural

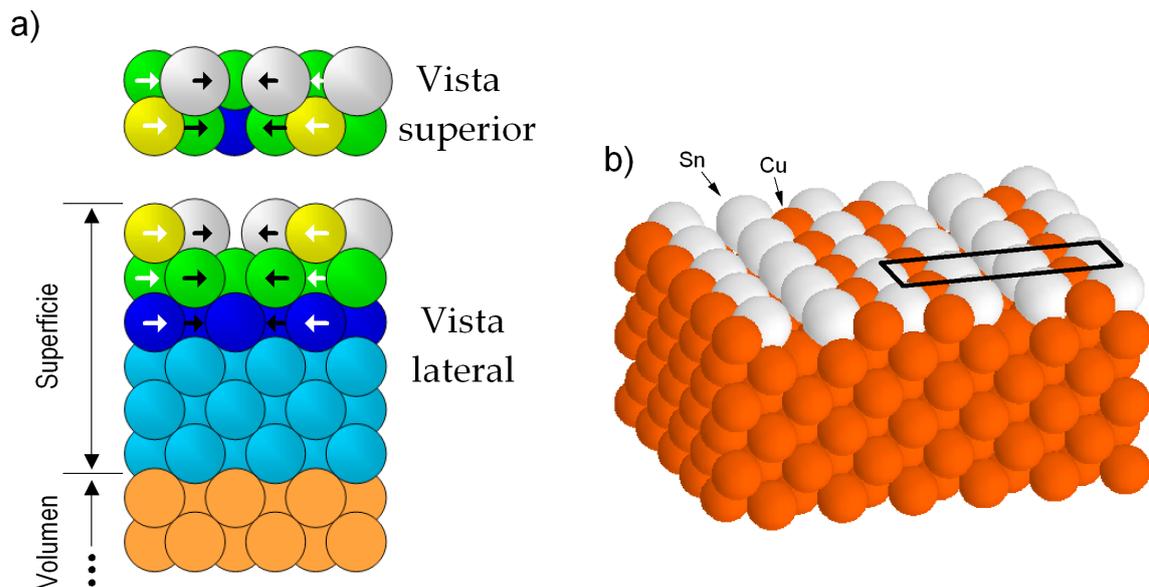
En primer lugar se construyó un modelo idéntico al del panel (b) de la figura 4.1, pero con parámetros de ocupación asociados a cada uno de los seis átomos de las dos últimas capas. Estos parámetros de ocupación pueden variar entre 0 y 1, de manera que un valor 0 equivale de hecho a la ausencia del átomo en la celda unidad. De esta manera, estamos introduciendo al mismo tiempo los modelos de los paneles (b), (c) y (d) de la figura 4.1, además de inspeccionar la posibilidad de que en la penúltima capa, algún átomo de Cu no esté presente en la celda. El resto de parámetros del modelo se explican en la figura 4.11, donde cada átomo posee un parámetro de desplazamiento vertical, y los átomos señalados con flechas tienen además un parámetro de desplazamiento horizontal en la dirección permitida por el grupo de simetría  $p2mm$ .

Se introdujo este modelo en el programa ORUGA de ajuste de los datos experimentales, y se inició el ajuste usando sólo el conjunto de datos en el plano (*in-plane*), puesto que estamos interesados en primera instancia en el valor de los parámetros de ocupación asignados a los átomos de las dos últimas capas, y este conjunto de datos posee fundamentalmente información sobre los desplazamientos laterales y las posiciones atómicas en la celda unidad, como hemos visto con la construcción del diagrama de Patterson. Todos los parámetros estructurales del modelo se dejaron libres, incluyendo los parámetros de ocupación. El algoritmo de evolución diferencial sólo necesitó 60 generaciones ( $\sim 1$  minuto) para hacer converger todos los parámetros de ocupación a un valor muy próximo a 1, excepto para el átomo de Cu que está situado en medio de la celda en la última capa, para el que el algoritmo asignó un valor muy próximo a 0 (0.016).

Este primer ajuste nos permite pues concluir que la ausencia del átomo de Cu intermedio de la última capa, está fuertemente determinada por los factores de estructura experimentales. Partiendo de esta información, se construyó el modelo definitivo que será refinado usando todos los datos experimentales (incluido el *in-plane*), y que ahora

prescinde de los parámetros de ocupación. Obviamente sólo contaremos ahora con dos átomos de Cu en la última capa. Este modelo es por tanto de tipo *aleación*, con átomos de Cu y Sn en la última capa, y coincide con el modelo propuesto en [101]. En resumen, el modelo total tiene 35 átomos en la celda de superficie y 42 parámetros libres<sup>11</sup>:

- 3 no estructurales, relacionados con factores de escala y el factor  $\beta$  de rugosidad superficial, explicado en la sección 2.2.3.
- 29 desplazamientos atómicos, de los cuales, 6 de ellos corresponden a movimientos en x de los átomos de las tres últimas capas, y 23 son movimientos en el eje z.
- 10 parámetros de temperatura (5 en el plano y otros 5 fuera del plano). Los tres átomos no equivalentes de la última capa tienen asignado cada uno un factor de temperatura en el plano y otro fuera del plano. Se asignó un mismo factor para todos los átomos de la penúltima capa, y un último factor para las restantes cuatro capas.



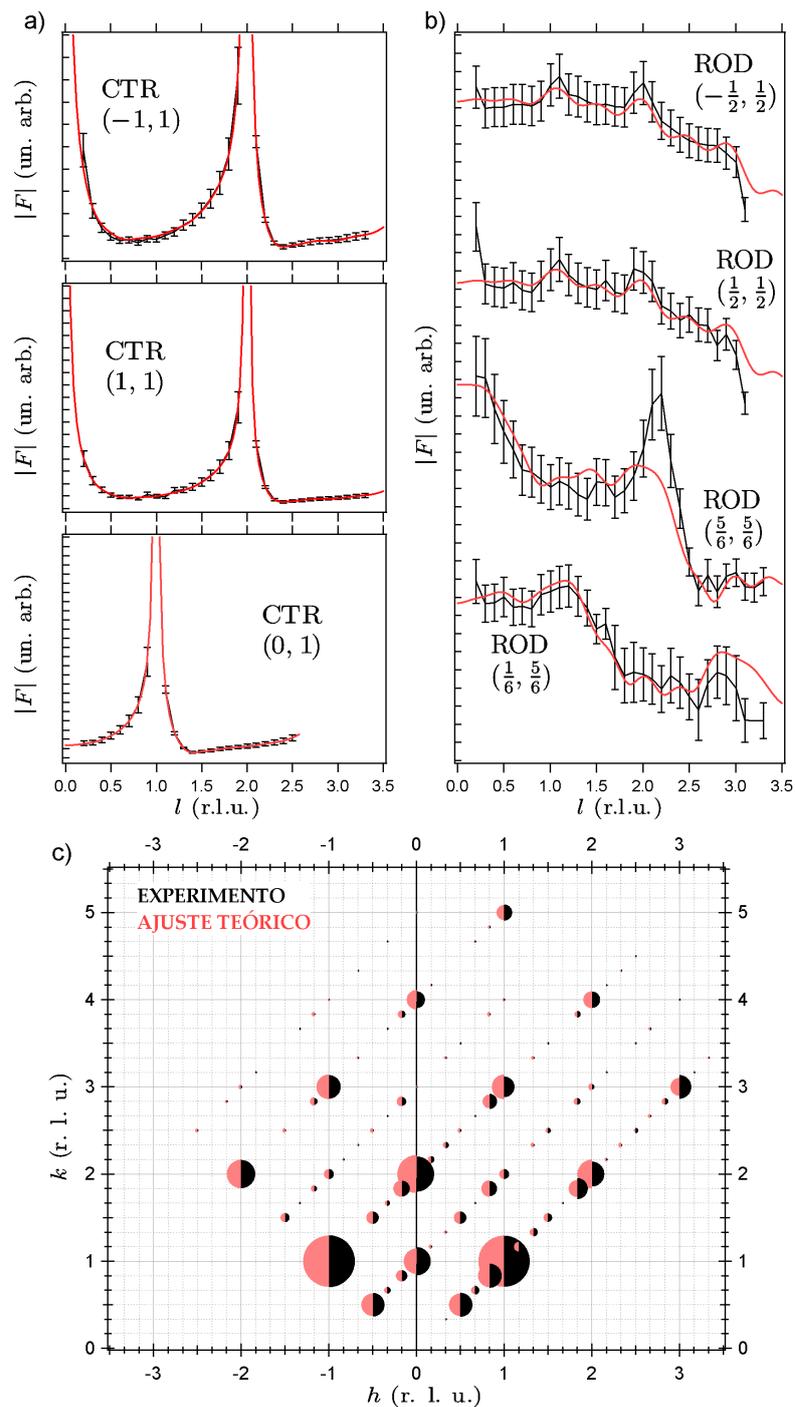
**Figura 4.11:** a) Vistas superior y lateral de la celda unidad introducida en el programa de ajuste después de descartar la presencia del Cu intermedio de la última capa. La celda de superficie contiene 6 capas. Todos los átomos poseen un parámetro de desplazamiento vertical, y los átomos señalados con flechas tienen además un parámetro de desplazamiento horizontal en la dirección permitida por el grupo de simetría  $p2mm$ . b) Perspectiva 3D de la celda repetida diez veces. El rectángulo indica la celda unidad de superficie.

<sup>11</sup>Dado que el conjunto total de datos con el que se hará el ajuste posee 337 puntos no equivalentes (ver figura 4.9), tenemos un ratio de  $\sim 8$  puntos/parámetro.

### **Ajuste del modelo estructural**

Alcanzado este punto, el proceso de refinamiento de las posiciones atómicas y los factores de temperatura del modelo estructural, se llevó a cabo en unos pocos pasos, utilizando para ello el conjunto total de datos experimentales (husos enteros y fraccionarios y datos en el plano) en todos los pasos. La secuencia se describe a continuación:

1. Los factores de temperatura asociados a los átomos de la celda unidad de superficie, se dejaron fijos en los valores estimados según la tabla 4.1. Estas estimaciones sólo dan idea del orden de magnitud, y no es importante, en este primer paso, que los valores sean precisos. Al fin y al cabo, la corrección de Debye-Waller es muy pequeña, y por ahora estamos interesados más bien en las posiciones atómicas alrededor de las cuales buscaremos más adelante la solución final. El programa ORUGA permite asociar también un factor de temperatura isótropo a la celda unidad de volumen, que al contrario que los factores de la celda unidad de superficie, no es un parámetro ajustable. Se escogió igual a  $0.53 \text{ \AA}^2$ , de acuerdo también con la tabla 4.1, y se mantendrá en este valor de aquí en adelante. El resto de parámetros estructurales se dejaron libres, con valores iniciales igual a cero (es decir, partimos de las posiciones atómicas nominales). El tamaño del rango de variación de los desplazamientos en vertical, se eligió igual a  $0.2 \text{ \AA}$ . Para los movimientos en horizontal, se eligieron rangos de  $0.5 \text{ \AA}$  para los átomos de la última capa,  $0.15 \text{ \AA}$  para la penúltima y  $0.075 \text{ \AA}$  para la antepenúltima. Estos valores son suficientemente grandes como para contener posiciones compatibles con las distancias interatómicas encontradas en el diagrama de Patterson experimental.
2. Como resultado del ajuste anterior, los desplazamientos laterales convergieron rápidamente hacia valores en la dirección del centro de la celda y los átomos de Sn y Cu de la última capa manifestaron una tendencia a elevar su posición hacia el vacío, siendo más evidente en el caso del Sn, especialmente en el caso del átomo desemparejado. Esta configuración es necesaria para reproducir el perfil de los husos de truncado de cristal, que contienen principalmente información del registro de la superficie respecto a las capas más profundas. Hubo que reiniciar varias veces el algoritmo para corregir el rango de variación de los parámetros de desplazamiento vertical de los átomos de la última capa, pero en todos los casos se partió de las mismas posiciones iniciales, y se obtuvo un resultado reproducible. Este hecho es una prueba de la reproducibilidad del algoritmo y de su eficacia para encontrar el mínimo local. El valor de R-factor terminó siendo en este punto de  $0.8\%$ , correspondiente a un  $\chi^2$  de  $0.56$ .



**Figura 4.12:** a) Husos de truncado de cristal (CTR) no equivalentes, medidos para la fase de temperatura ambiente ( $3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )  $R45^\circ$ . b) Husos fraccionarios. Los puntos experimentales se representan en negro con sus correspondientes barras de error. La curva roja corresponde al cálculo del modelo estructural ajustado. c) Puntos no equivalentes en el plano (para  $l = 0.25$ ), donde el radio de cada semicírculo es proporcional al factor de estructura medido (en negro) y calculado con el el modelo estructural ajustado (en rojo).

3. Para terminar, partiendo del resultado anterior, se dejaron libres todos los parámetros, incluyendo los factores de temperatura. Se dejó variar entre 0 y 4 Å<sup>2</sup> el valor de cada uno de los diez factores. La inclusión de esta corrección de temperatura, modificó ligeramente el valor de las posiciones atómicas, llegándose a un valor final de R-factor de 0.36 %, correspondiente a un  $\chi^2$  de 0.34.

En la figura 4.12 se muestra el conjunto de todos los datos usados en el ajuste, en comparación con los factores de estructura calculados con el modelo estructural optimizado. El acuerdo es excelente, especialmente en los husos enteros (CTRs) y los datos en el plano (*in-plane*). El huso fraccionario medido en ( $\frac{5}{6}, \frac{5}{6}$ ) contiene 4 puntos en los que la curva teórica no reproduce los datos. Esta discrepancia fue imposible de salvar en ninguna de las pruebas realizadas, y en cualquier caso, representa una fracción mínima del conjunto total de factores de estructura.

En la figura 4.10(c) se representa el diagrama de Patterson construido a partir de los factores de estructura calculados con el modelo estructural optimizado. También aquí, el acuerdo con el diagrama de Patterson experimental (panel (a) de esta figura) es satisfactorio.

### ***Descripción del modelo estructural***

En la figura 4.13 se muestra la configuración final del modelo estructural, con el valor de las principales distancias atómicas calculadas a partir de los parámetros ajustados. Las principales características del modelo son:

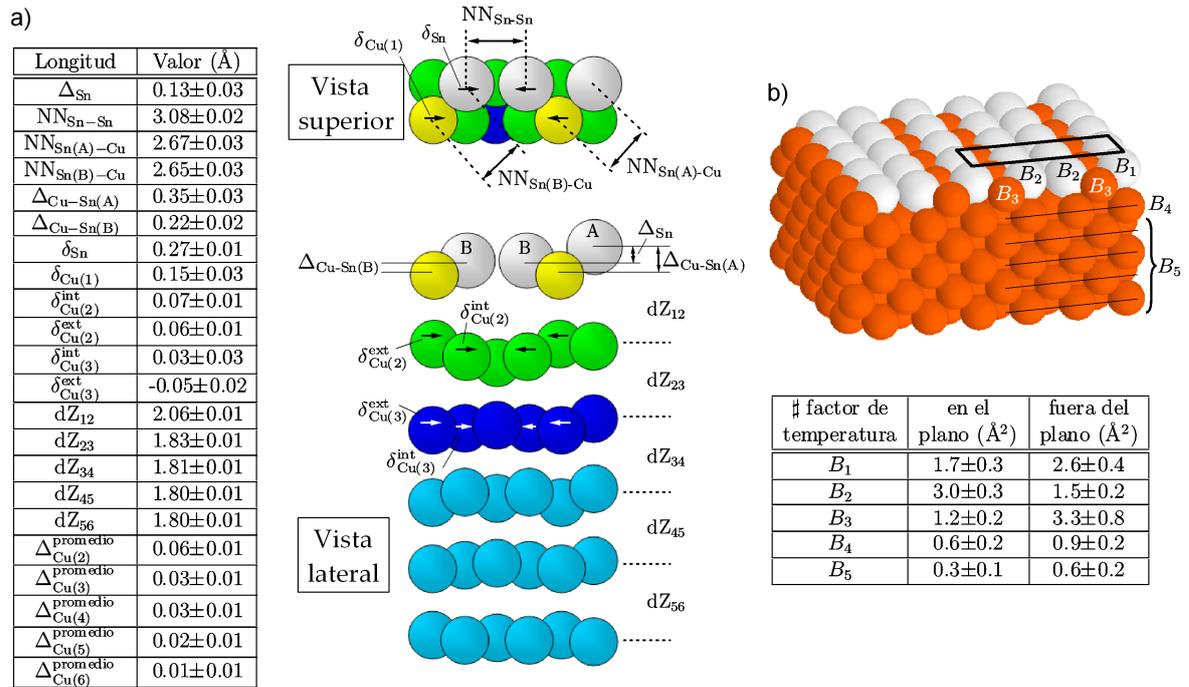
- Existe una apreciable modificación de las posiciones nominales en los átomos de las últimas dos capas, lo cual era de esperar teniendo en cuenta la acusada diferencia entre los radios atómicos de Sn y Cu (Sn es 10 % mayor en volumen). Las relajaciones laterales y la ondulación de la penúltima capa, compensan la tensión introducida por la diferencia de radios atómicos.
- La distancia entre las dos últimas capas es un 14 % mayor que el valor nominal de volumen. Este dato es apreciablemente mayor que el obtenido mediante LEED dinámico en la referencia [101], que es de sólo un 4 %.
- Una de cada tres filas de átomos de Sn se encuentra 0.13 Å por encima de las otras dos, que quedan emparejadas, reduciendo la distancia entre sí un total de 0.54 Å. Aún así, la mínima distancia entre dos átomos de Sn es un 10 % mayor que la distancia interatómica en el Sn volumen, que es de 2.81 Å.

- La mínima distancia encontrada entre un átomo de Sn y otro de Cu es

$$\sqrt{\left(\text{NN}_{\text{Sn(B)-Cu}}\right)^2 + \left(\Delta_{\text{Cu-Sn(B)}}\right)^2} = 2.66 \text{ \AA}$$

que correspondería con un radio efectivo para el Sn de 1.37 Å. Este valor es un 3% menor que el radio efectivo para el Sn en volumen (1.41 Å). El valor obtenido en la referencia [101] mediante LEED dinámico es del 7%.

- La ausencia del átomo de Cu de la última capa en el centro de la celda, produce una relajación lateral de los átomos de Sn de 0.27 Å, y en menor medida para los otros dos átomos de Cu (0.15 Å). Esta relajación se produce hacia el centro de la celda y se manifiesta también en la penúltima y antepenúltima capas, aunque es de un valor menor.



**Figura 4.13:** a) Lista de las principales longitudes en Å obtenidas en el ajuste de la fase  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . A la derecha se representan las posiciones atómicas de forma exagerada para advertir mejor las posiciones relativas dentro de cada capa. b) Perspectiva 3D de la celda repetida diez veces, pero usando las posiciones reales obtenidas en el ajuste. El rectángulo indica la celda unidad de superficie. Los tres átomos no equivalentes de la última capa tienen asignado cada uno un factor de temperatura en el plano y otro fuera del plano, cuyos valores se pueden ver en la tabla de abajo. Se asignó un mismo factor para todos los átomos de la penúltima capa ( $B_4$ ), y un último factor para las restantes cuatro capas ( $B_5$ ).

- Las distancias entre capas ( $dZ_{ij}$ ), cuyo valor se puede ver en la tabla de la figura 4.13(a), se han calculado entre los centros de masas de los átomos de cada capa. El valor nominal de volumen es 1.807 Å, con lo que se produce una expansión relevante en las dos últimas capas (2.06 Å y 1.83 Å). Asimismo, la modulación de las posiciones atómicas dentro de cada capa ( $\Delta_{\text{Cu}}^{\text{promedio}}$ ), calculada también respecto a los centros de masas, es en líneas generales tanto menor cuanto más profunda es la capa, como era de esperar.
- El factor de temperatura total (suma de los factores en el plano y fuera del plano) decrece a medida que vamos a capas más profundas, siendo de aproximadamente 4.5 Å<sup>2</sup> en los átomos de la última capa, 1.5 Å<sup>2</sup> en la penúltima capa y 0.9 Å<sup>2</sup> en las siguientes capas, antes de llegar a la celda de volumen, que tiene asociado un factor isótropo de 0.53 Å<sup>2</sup>. Los átomos de Sn emparejados tienen un factor de temperatura en el plano que es doble del factor fuera del plano, y lo contrario ocurre con los átomos de Cu de la última capa. El átomo de Sn que está más elevado, tiene también un acusado factor de temperatura fuera del plano.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en la referencia [101] mediante LEED dinámico, observamos que existe una coincidencia cualitativa (y en ocasiones casi exacta) con la mayoría de las distancias del modelo estructural obtenidas en este trabajo mediante SXRD y usando el algoritmo de evolución diferencial para la optimización. Dado que no existen precedentes en el uso de este algoritmo en el análisis cristalográfico usando la técnica de SXRD, estos resultados corroboran la validez del método, que demuestra ser una herramienta prometedora en la resolución de problemas de este tipo, por cuanto que nos permite extraer la información de manera eficiente, a pesar del tamaño de la celda unidad y de la gran cantidad de parámetros ajustables.

## Ajuste de la fase de Alta Temperatura

### **Conjunto de datos**

Al igual que en la fase de baja temperatura, se utilizó el grupo de simetría  $p2mm$  para promediar el conjunto de datos de esta fase. Un grupo de simetría más restrictivo, como el  $p4mm$ , sería compatible tanto con el patrón LEED observado como con los datos de SXRD (factor de acuerdo pequeño). Sin embargo, el número de reflexiones que serían equivalentes usando  $p4mm$  no es mucho mayor que si usamos  $p2mm$ , debido sobre todo al hecho de que el conjunto de datos en el plano no contiene ahora tantas reflexiones como en el caso de baja temperatura. Con el objetivo de poder luego comparar los resultados en ambas fases, elegimos utilizar la simetría  $p2mm$ .

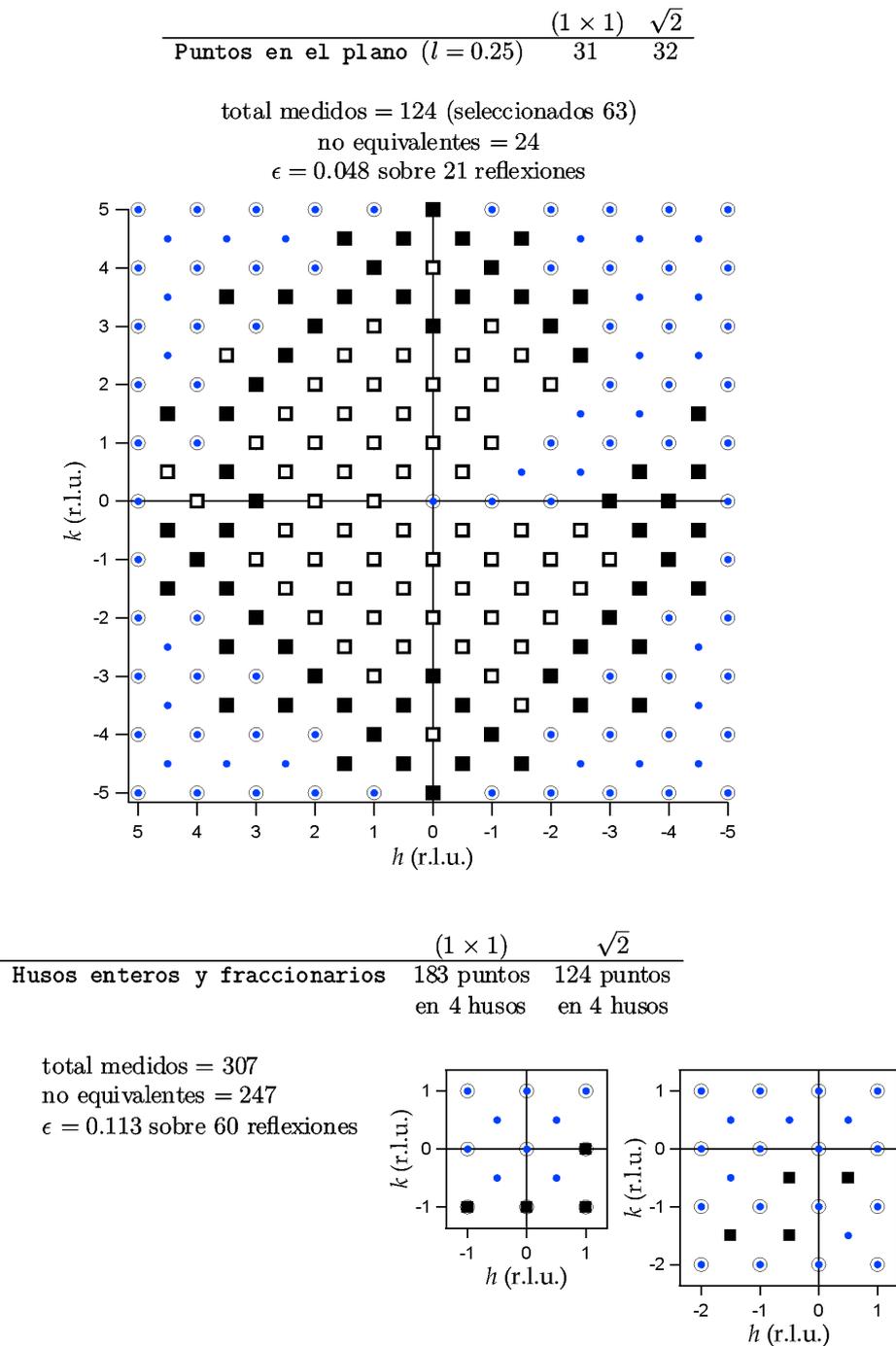
En la figura 4.14 se indican todos los factores de estructura medidos para la fase de alta temperatura ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )  $R45^\circ$ , clasificados en puntos en el plano, husos de truncado de cristal y husos fraccionarios. Los puntos en el plano se midieron para un valor del momento transferido perpendicular  $l = 0.25$ . De las 63 reflexiones inicialmente medidas que contenían pico de difracción, el programa AVE extrajo 24 no equivalentes después de aplicar el grupo de simetría  $p2mm$ . De igual forma, los husos de truncado de cristal medidos en  $(h, k) = (1, 0)$  y en  $(0, -1)$ , son equivalentes según esta simetría, obteniéndose por tanto un total de 3 husos no equivalentes. Se midieron 4 husos fraccionarios, propios exclusivamente de la periodicidad ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )  $R45^\circ$ .

### **Diagrama de Patterson**

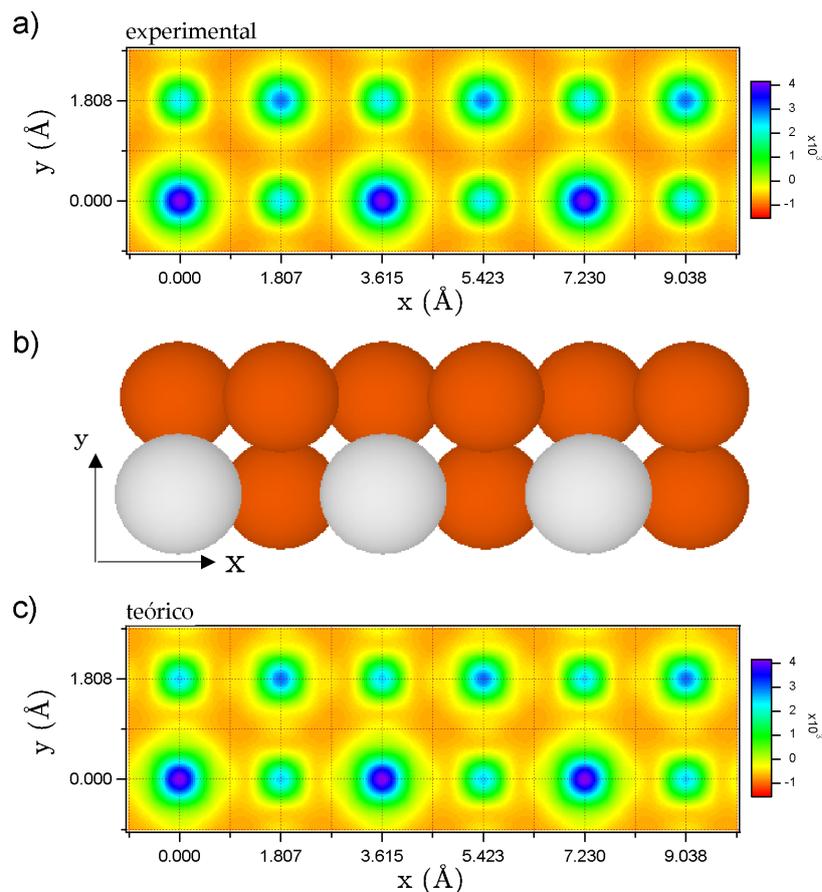
La figura 4.15(a) muestra el diagrama de Patterson experimental, obtenido a partir del conjunto de factores de estructura en el plano. Se ha representado en un área tres veces mayor que la celda unidad de esta fase, para comparar con el diagrama de la fase de baja temperatura (figura 4.10(a)). El resultado sugiere que no puede haber grandes cambios en las posiciones atómicas respecto a la fase de baja temperatura, pero no podemos extraer más información de este cómputo.

### **Modelo estructural**

Los husos de truncado de cristal y los husos fraccionarios  $(-1/2, 1/2)$  y  $(1/2, 1/2)$  medidos para la fase de alta temperatura, presentan una dependencia con el momento transferido perpendicular ( $l$ ) prácticamente idéntica a los husos de la fase de baja temperatura (ver figura 4.16(a)). Este comportamiento apunta a que la estructura local es esencialmente igual en ambas fases, sugiriendo la naturaleza desordenada de la fase de alta temperatura. A partir de este hecho construimos un modelo estructural que fuera compatible con el modelo resuelto anteriormente para la periodicidad



**Figura 4.14:** Puntos experimentales, marcados mediante cuadros negros, medidos para la fase de alta temperatura. Los puntos en el plano marcados además con cuadro blanco, son los que finalmente se seleccionaron para el ajuste por tener una buena relación señal-ruido. Los puntos *no equivalentes* se han obtenido al aplicar el grupo de simetría  $p2mm$ . Se indica también la media del *factor de acuerdo*  $\epsilon$ , calculado para los puntos para los que se tomó más de una reflexión equivalente. La notación  $\sqrt{2}$  se refiere a los puntos exclusivamente de la periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ .



**Figura 4.15:** a) Diagrama de Patterson experimental obtenido a partir del conjunto de factores de estructura en el plano ( $l = 0.25$ ) para la fase de alta temperatura. Se ha representado en el mismo rango que en la figura 4.10 para comparar ambas fases. b) Vista superior de la celda unidad de superficie que resultó del ajuste del modelo estructural. Se ha representado por triplicado para comparar con la celda de la fase de baja temperatura. c) Diagrama de Patterson teórico calculado con las posiciones atómicas mostradas en (b).

$(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . En este caso, la celda unidad de superficie es tres veces menor. El modelo propuesto se puede ver en la figura 4.18, en donde el comportamiento desordenado de la fase se puede simular introduciendo dos átomos de Sn en la misma posición de adsorción y asociando un parámetro de ocupación a cada uno de ellos. Cada uno de estos átomos tendrá asociado también un parámetro de desplazamiento vertical diferente, de tal manera que se permita la posibilidad de reproducir las dos alturas presentes en la fase de baja temperatura para los átomos de Sn. Asimismo, el único átomo de Cu de la última capa tendrá también asociado un parámetro de ocupación. En esta ocasión mantendremos los parámetros de ocupación como parámetros libres durante todo el ajuste, para tener un modelo lo más general posible en el que, dependiendo del valor que tomen las ocupaciones, podremos hablar de fase desordenada o

no<sup>12</sup>. En resumen, el modelo total tiene 13 átomos en la celda unidad de superficie, y 27 parámetros libres<sup>13</sup>:

- 3 no estructurales, relacionados con factores de escala y el factor  $\beta$  de rugosidad superficial, como en el caso de la fase de baja temperatura.
- 13 desplazamientos atómicos, correspondientes a los movimientos en vertical de cada uno de los átomos.
- 3 parámetros de ocupación, uno para cada uno de los átomos de la última capa. Estos parámetros pueden variar entre 0 y 1, y representan la presencia en promedio de cada átomo en la superficie.
- 8 parámetros de temperatura (4 en el plano y otros 4 fuera del plano). Los dos átomos de Sn tienen asignado un mismo factor de temperatura en el plano y otro fuera del plano. El único átomo de Cu de la última capa tiene asignado otro factor, y se asignó un mismo factor para los átomos de la segunda capa. El cuarto factor se asignó a todos los átomos de las restantes cuatro capas.

### ***Ajuste del modelo estructural***

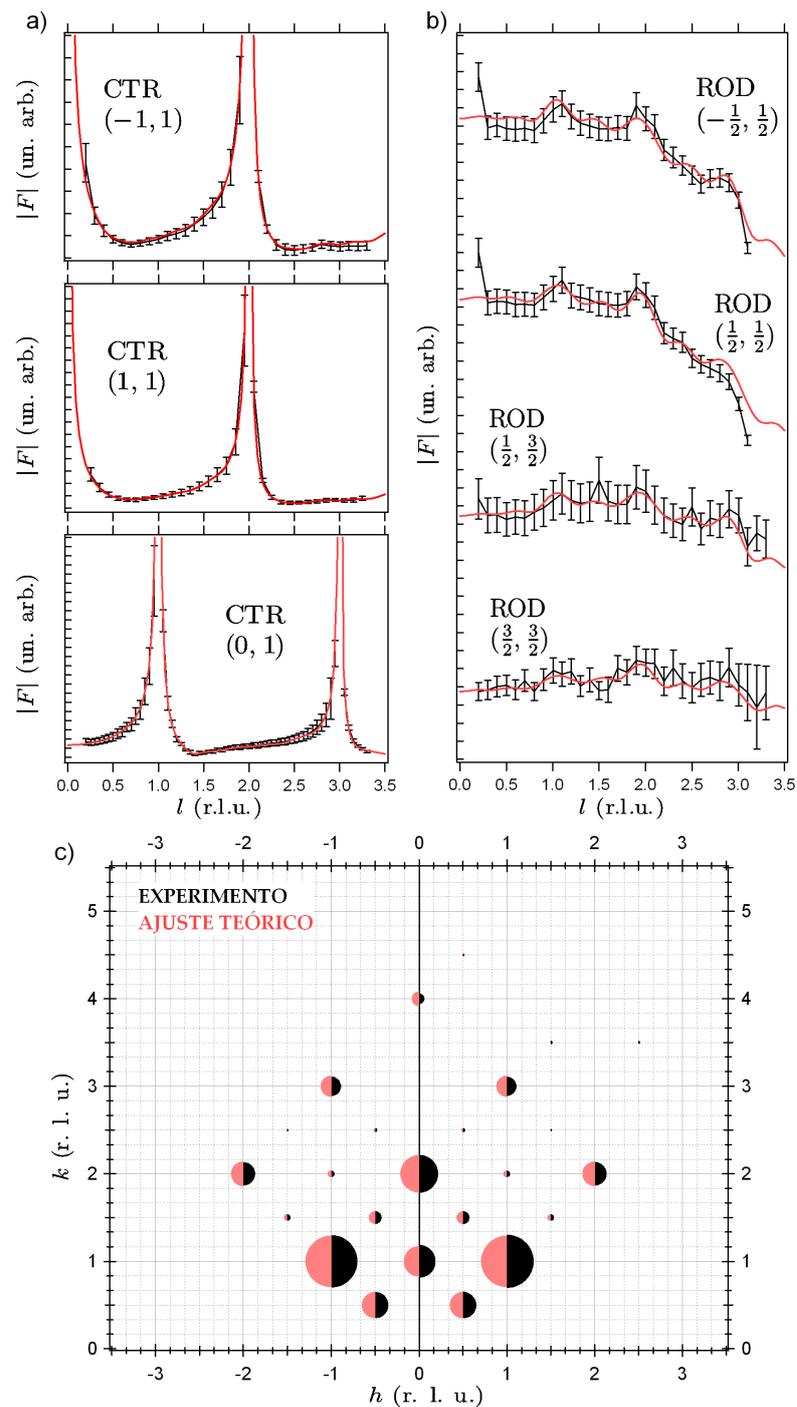
El proceso de refinamiento de las posiciones atómicas y los factores de temperatura del modelo estructural, se llevó a cabo también utilizando el conjunto total de datos experimentales (husos enteros y fraccionarios y datos en el plano) en todos los pasos. La secuencia se describe a continuación:

1. En este primer ajuste, se fijaron los factores de temperatura a los valores estimados en la tabla 4.1, y el factor isótropo asociado a la celda unidad de volumen (parámetro no ajustable), se fijó en  $0.83 \text{ \AA}^2$  según esta estimación. Los desplazamientos atómicos se dejaron libres, con valores iniciales igual a cero, salvo en el caso de los tres átomos de la última capa, para los que se asignaron las posiciones de los respectivos átomos de la celda unidad de baja temperatura, como valores iniciales. El tamaño del rango de variación de los desplazamientos se eligió igual a  $0.2 \text{ \AA}$  en todos los casos. Los parámetros de ocupación pueden variar en todo el rango (de 0 a 1), y se tomó el valor medio como punto de partida.

---

<sup>12</sup>Una fase no desordenada estaría caracterizada por valores de ocupación 0 ó 1.

<sup>13</sup>Dado que el conjunto total de datos con el que se hará el ajuste posee 271 puntos no equivalentes (ver figura 4.14), tenemos un ratio de  $\sim 10$  puntos/parámetro.



**Figura 4.16:** a) Husos de truncado de cristal (CTR) no equivalentes, medidos para la fase de alta temperatura ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45°. b) Husos fraccionarios. Los puntos experimentales se representan en negro con sus correspondientes barras de error. La curva roja corresponde al cálculo del modelo estructural ajustado. c) Puntos no equivalentes en el plano (para  $l = 0.25$ ), donde el radio de cada semicírculo es proporcional al factor de estructura medido (en negro) y calculado con el el modelo estructural ajustado (en rojo).

2. Como resultado del ajuste anterior, las alturas de los átomos de la última capa convergieron a valores prácticamente iguales a los que luego serán definitivos. Sin embargo, los parámetros de ocupación tomaron los valores  $O_A = 14$ ,  $O_B = 60$  y  $O_C = 56$  %, que son significativamente distintos a los que luego obtendremos en el ajuste definitivo incluyendo los factores de temperatura. Todo parece indicar que la inclusión de los factores de temperatura es ahora especialmente relevante, y sin ellos sería difícil ajustar una fase desordenada como parece ser el caso. El valor de R-factor llegó a 0.5 %, correspondiente a un  $\chi^2$  de 3.36, que está aun alejado del valor que finalmente se obtuvo.
3. Por último, se hizo un ajuste partiendo del resultado anterior, pero esta vez dejando libres todos los parámetros, incluidos los factores de temperatura. Se dejó variar entre 0 y  $4 \text{ \AA}^2$  el valor de cada uno de los 8 factores, aunque hubo que corregir este rango para los factores en el plano de los átomos de la última capa, puesto que el algoritmo los hacía converger al extremo superior del intervalo. Finalmente se dejaron variar entre 2 y  $6 \text{ \AA}^2$ , y después de que todos los parámetros convergieran dentro de su rango, el valor de R-factor fue de 0.21 %, correspondiente a un  $\chi^2$  de 0.87.

En la figura 4.16 se muestra el conjunto de todos los datos usados en el ajuste, en comparación con los factores de estructura calculados con el modelo estructural optimizado. El acuerdo es muy satisfactorio en todos los casos.

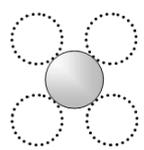
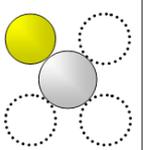
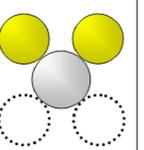
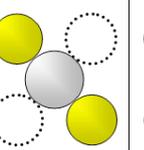
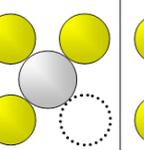
El diagrama de Patterson de la figura 4.15(c), construido a partir de los factores de estructura calculados con el modelo estructural optimizado, coincide también muy precisamente con el construido a partir de los factores de estructura experimentales (panel (a) de esta figura).

### **Descripción del modelo estructural**

La figura 4.18 muestra la configuración final del modelo estructural, junto con las principales distancias atómicas calculadas a partir de los parámetros ajustados, y el conjunto de factores de temperatura. A continuación se enumeran las características del modelo:

- Los dos átomos de Sn inicialmente en la misma posición, terminan estando a una distancia vertical de  $0.42 \text{ \AA}$ . Dado que es físicamente improbable tener dos átomos de Sn tan próximos entre sí, los parámetros de ocupación  $O_A$  y  $O_B$  se interpretan como porcentajes de presencia en promedio de cada uno de estos átomos, es decir, en la superficie podemos encontrar celdas cuyo átomo de Sn está más elevado y celdas en las que está menos elevado. La proporción de cada una

de estas posiciones (ver tabla 4.18(a)) coincide dentro del error con la fracción de átomos de Sn con cada altura en la fase de baja temperatura (1 de cada 3 átomos está más elevado que los otros dos, es decir, 33.3% y 66.6% respectivamente).

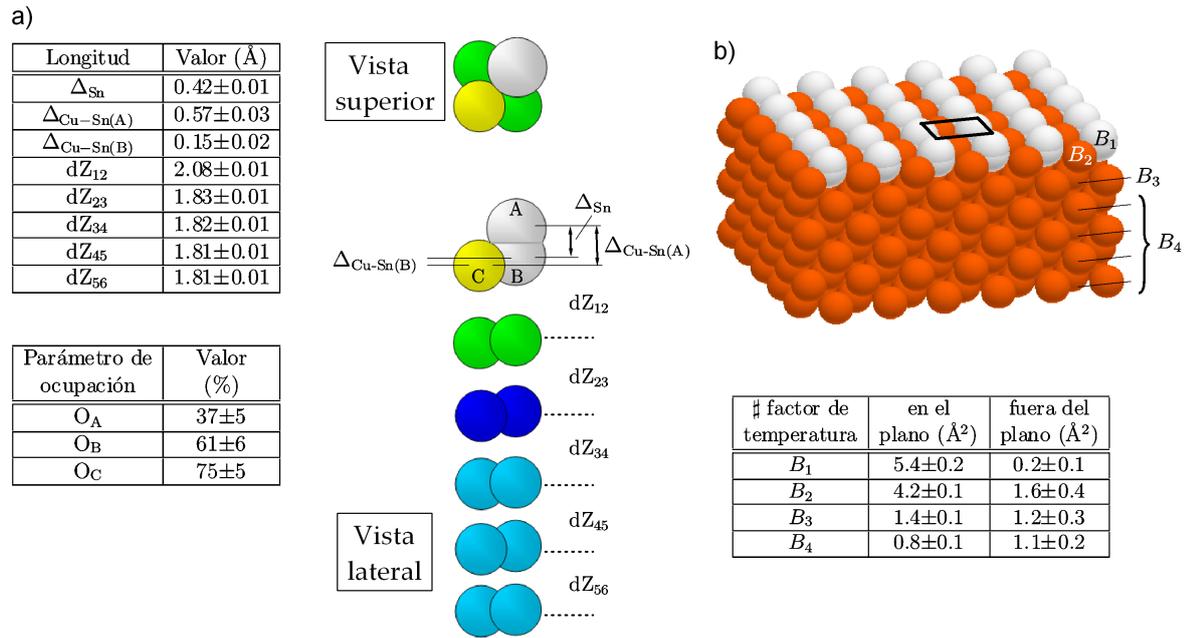
	$P_0$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$
Configuraciones inequivalentes					
Variaciones	1	4	4	2	1
Probabilidad	0.0033	0.0421	0.1332	0.0666	0.3333

**Figura 4.17:** Esquema de las posibles configuraciones de los átomos de la última capa en el modelo propuesto de fase desordenada. Cada una de las cuatro posiciones atómicas alrededor del átomo de Sn, puede estar ocupada por un átomo de Cu con una probabilidad  $(1/3)^{1/4} = 0.7598$  para que  $P_4$  sea igual a  $1/3$  (ver texto). En base a este valor, las restantes configuraciones tienen asociada una probabilidad indicada en la última fila de la tabla.

- Análogamente, en la fase de baja temperatura encontramos 2 átomos de Cu en la última capa por cada 3 celdas  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  (66.6%). Sin embargo, en el ajuste de la fase de alta temperatura, la ocupación  $O_C$  tiene un valor de  $75 \pm 5\%$ , que no coincide con el valor ideal de 66.6%. Para entender este desacuerdo, consideremos la probabilidad de encontrar 0, 1, 2, 3 ó 4 átomos de Cu alrededor del átomo de Sn (ver figura 4.17), es decir, en las cuatro posiciones de primeros vecinos. Si  $O_C$  es la probabilidad de encontrar una posición ocupada, cada una de las 5 posibilidades posee una probabilidad de presencia  $P_i$ , cuyos valores se pueden calcular asumiendo que no hay correlación entre átomos de Sn vecinos. Las probabilidades son:

$$\begin{aligned}
 P_0 &= (1 - O_C)^4 \\
 P_1 &= 4 \cdot (1 - O_C)^3 \cdot O_C \\
 P_2 &= 6 \cdot (1 - O_C)^2 \cdot O_C^2 \\
 P_3 &= 4 \cdot (1 - O_C) \cdot O_C^3 \\
 P_4 &= O_C^4
 \end{aligned}$$

Asumiremos que la proporción de átomos de Sn en cada altura es igual en las fases de baja y alta temperatura, como parecen indicar los valores de  $O_A$  y  $O_B$ .



**Figura 4.18:** a) Lista de las principales longitudes en Å obtenidas en el ajuste de la fase  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  de alta temperatura. A la derecha se representan las posiciones atómicas de forma exagerada para advertir mejor las posiciones relativas. Se asignaron parámetros de ocupación a los tres átomos de la última capa. Los valores obtenidos en el ajuste se pueden ver en la tabla de la izquierda. b) Perspectiva 3D de la celda repetida treinta veces, pero usando las posiciones reales obtenidas en el ajuste. El cuadrado indica la celda unidad de superficie. Los dos átomos de Sn tienen asignado un mismo factor de temperatura en el plano y otro fuera del plano. El único átomo de Cu de la última capa tiene asignado otro factor ( $B_2$ ). Se asignó un mismo factor para los átomos de la segunda capa ( $B_3$ ), y un último factor para las restantes cuatro capas ( $B_4$ ). Todos los valores se pueden ver en la tabla de abajo.

Sabemos además que en la fase de baja temperatura, el átomo de Sn sólo puede estar más elevado cuando las cuatro posiciones a su alrededor están ocupadas por átomos de Cu. Ésta es la configuración con probabilidad  $P_4$  en el modelo de fase desordenada propuesto. Para que ambas fases sean compatibles en relación a la presencia de átomos de Sn en cada altura, debe cumplirse que  $P_4 = 1/3$ , es decir:

$$O_C^4 = \frac{1}{3}, \text{ entonces } O_C = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/4} \simeq 0.7598$$

Este valor coincide muy precisamente con el obtenido en el ajuste. Hemos supuesto no obstante que tener todos los primeros vecinos del Sn ocupados, es la única configuración de las mostradas en la figura 4.17 que hace que el átomo de Sn esté en su posición más elevada. Incluir alguna otra configuración no reproduciría el

valor de  $O_C$  obtenido en el ajuste. Por ejemplo, si el átomo de Sn pudiera estar elevado también en la configuración con tres primeros vecinos ocupados, el valor predicho para  $O_C$  se obtendría de resolver la ecuación:

$$P_3 + P_4 = 4 \cdot (1 - O_C) \cdot O_C^3 + O_C^4 = \frac{1}{3}$$

de donde se obtiene un valor  $O_C = 0.5137$ . Dado que este valor está muy alejado del obtenido en el ajuste, deducimos que la única posibilidad es que los 4 primeros vecinos del Sn estén ocupados, como ocurría en la fase de baja temperatura.

- En cuanto al factor de temperatura total (suma del valor en el plano y fuera del plano) asociado a cada átomo, es en general mayor que en la fase de baja temperatura, como era de esperar ( $\sim 5.7 \text{ \AA}^2$  frente a  $\sim 4.5 \text{ \AA}^2$  en la última capa,  $\sim 2.6 \text{ \AA}^2$  frente a  $\sim 1.5 \text{ \AA}^2$  en la penúltima y  $\sim 1.9 \text{ \AA}^2$  frente a  $\sim 0.9 \text{ \AA}^2$  en las demás capas). Es de destacar también que el factor de temperatura fuera del plano, asociado a los átomos de Sn, es casi nulo, debido probablemente a que hemos considerado dos posiciones de equilibrio con sendas ocupaciones en lugar de un único átomo que vibrara en la dirección vertical. El factor de temperatura en el plano ( $5.4 \text{ \AA}$ ) corresponde con una amplitud media de oscilación de  $\sqrt{5.4/8\pi^2} = 0.26 \text{ \AA}$ , que es un valor muy parecido al desplazamiento lateral obtenido en el ajuste de la fase de baja temperatura para los átomos de Sn emparejados ( $0.27 \text{ \AA}$ ). En primera aproximación podemos decir que el hecho de que el ajuste de alta temperatura no contemple desplazamientos laterales (por razones de simetría), es compensado por un alto valor de los factores de temperatura en el plano.

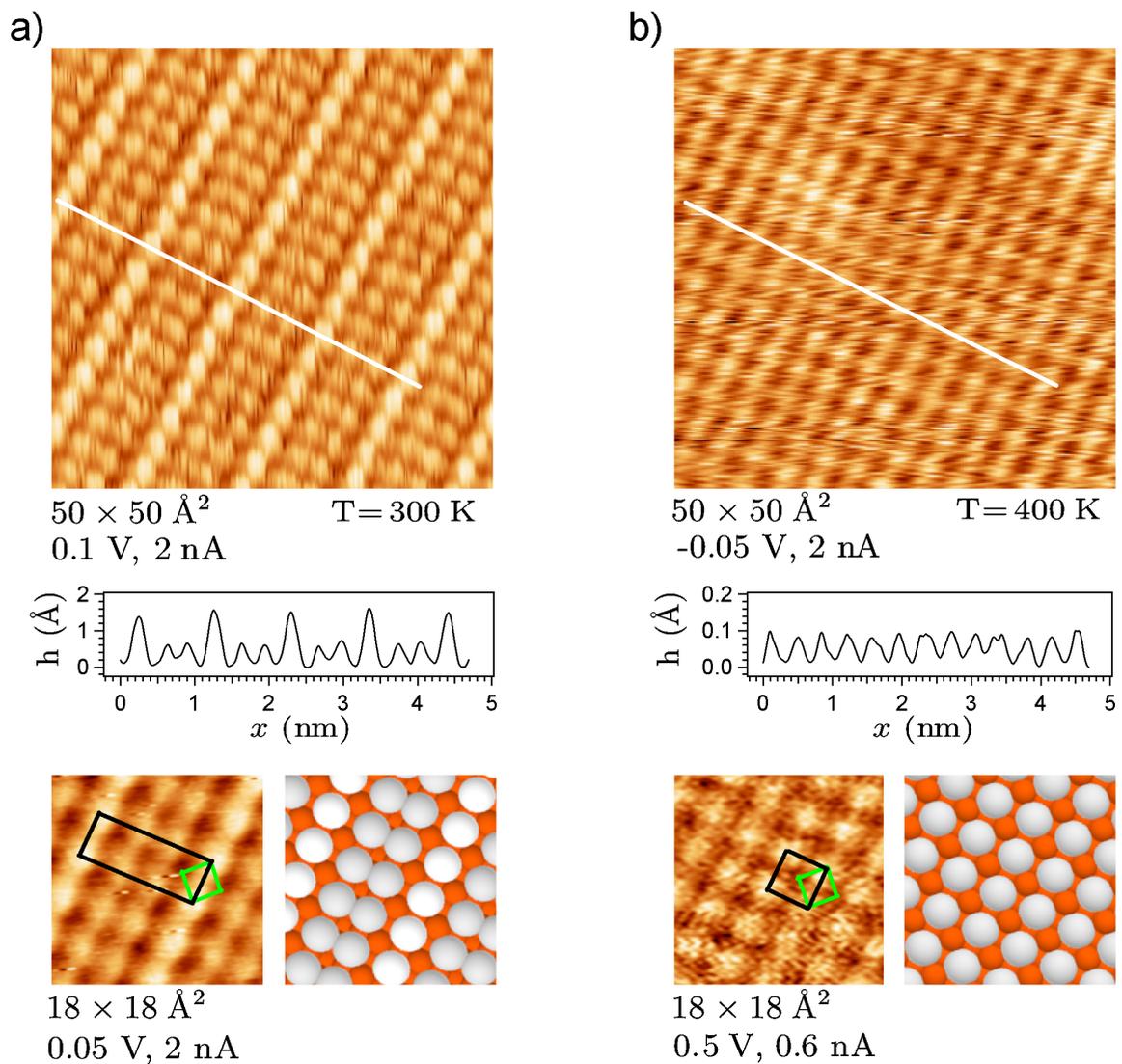
En resumen, el ajuste del modelo estructural de la fase de alta temperatura, apoya de forma consistente un escenario de fase desordenada en el que los átomos de Sn oscilan entre dos posiciones de equilibrio en el eje  $z$ , dependiendo del número de átomos de Cu que tenga a su alrededor en la última capa. El mecanismo de desorden parece estar determinado por la difusión de estos átomos de Cu a través de las posiciones desocupadas que en la fase de baja temperatura eran responsables de las filas de Cu ausentes. La fracción de Cu en la última capa es ahora de 0.75 átomos de Cu por cada átomo de Sn, frente a los 0.66 de la fase de baja temperatura. Esto significa que hay un 14% más de Cu en la última capa, que podría venir del volumen o de los escalones.

### 4.3. Estudio STM

Se utilizó la técnica de STM para medir la topografía de las fases de temperatura ambiente ( $3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45° y alta temperatura ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45°. El experimento se realizó en el Centro Atómico de Bariloche (San Carlos de Bariloche, Argentina), utilizando para ello un microscopio Omicron de temperatura variable, modelo SPM PROBE dotado de función STM y AFM. Para el análisis de las imágenes STM, se usó el programa WSxM [55].

La figura 4.19 muestra las imágenes STM para las fases antes y después de la transición. El panel (a), correspondiente a una temperatura de la muestra de 300 K, muestra la periodicidad ( $3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45°, en la que una de cada tres filas de átomos aparecen más brillantes, sugiriendo que se trata de átomos de Sn, de acuerdo con el modelo estructural propuesto para esta fase, con el que las imágenes son perfectamente consistentes. Los átomos brillantes corresponderían con los átomos de Sn más elevados, y los otros dos átomos visibles en la celda unidad, experimentan un ligero desplazamiento lateral el uno hacia el otro, que hace que estén a una distancia de 3.11 Å (promedio sobre la medida del perfil de 40 celdas unidad). Este valor es compatible con el obtenido para la distancia  $NN_{\text{Sn-Sn}}$  en el ajuste de los datos de difracción, que era de 3.08 Å (ver figura 4.13(a)). No es posible distinguir átomos de Cu de la última capa, por lo que no se puede confirmar, a partir de las imágenes STM, la ausencia de la fila de átomos de Cu descrita en el modelo estructural. Este resultado ha sido recientemente corroborado en la referencia [92], en el que se presentan imágenes STM a temperatura ambiente de la fase ( $3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45° de 0.5 ML de recubrimiento, además de las otras tres fases de menor recubrimiento descritas en la sección 3.3 de esta memoria.

El panel (b) muestra dos imágenes STM con la muestra a una temperatura de 400 K, ya por encima de la transición. La celda unidad es cuadrada, de acuerdo con la periodicidad ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45° de esta fase. En caso de ser válido el modelo de fase desordenada propuesto en este trabajo a partir de los resultados del ajuste cristalográfico, el desorden tiene lugar a esta temperatura, en una escala de tiempos menor que el tiempo de respuesta del barrido STM, que es del orden de milisegundos. Como consecuencia de esto, no es posible observar la difusión del Cu a través de la última capa de la superficie, que es el mecanismo responsable del desorden según el modelo propuesto. De las dos posibles alturas que pueden tener los átomos de Sn, el microscopio STM sólo puede registrar un promedio, dando lugar a una imagen cuya periodicidad es ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45°.



**Figura 4.19:** a) Imagen STM de la fase de temperatura ambiente  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°. El perfil a lo largo de la línea blanca de la imagen, se muestra debajo. Abajo, otra imagen de la misma fase en la que se ha marcado con un rectángulo negro la celda unidad de superficie. El cuadrado verde es la celda unidad de superficie del Cu(001). El modelo de bolas corresponde con el ajuste cristalográfico de esta fase. b) Imagen STM de la fase de alta temperatura  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°. La celda unidad de superficie de esta fase, marcada con el cuadrado negro en la imagen de abajo, es tres veces menor. El modelo de bolas corresponde con el ajuste cristalográfico de esta fase. El tamaño en  $\text{Å}^2$ , el voltaje punta-muestra en V y la corriente túnel en nA, se indican debajo de cada imagen.

## 4.4. Conclusiones

Se ha analizado detalladamente el comportamiento crítico de la transición estructural  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ \leftrightarrow (\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  observada para 0.5 ML de recubrimiento de Sn sobre Cu(001). Para ello se ha recurrido a la técnica de SXR, mediante la cual se mide la evolución con la temperatura de la reflexión  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$ , y se ajusta cada pico a una curva teórica que describe el comportamiento de la dispersión crítica por los dominios de fase en la superficie. Asumiendo que la transición de fase es continua (como parece indicar la ausencia de histéresis y la caída gradual del parámetro de orden estructural con la temperatura), del análisis anterior obtenemos los exponentes críticos, cuyos valores son compatibles con los de la clase de universalidad de Ising 2D.

Si nuestra superficie se pudiera describir mediante un hamiltoniano de tipo gas de red (*lattice gas model*), las reglas de Landau y de conmensurabilidad de Lifshitz, basadas en las restricciones de simetría del hamiltoniano superficial, predicen que esta transición de fase debe ser discontinua, lo cual contradice el comportamiento crítico observado. No obstante, el modelo de desorden propuesto para la fase de alta temperatura (indicado por el ajuste cristalográfico de los datos), no es compatible con el modelo de gas de red, y sería necesario describir la interacción en la interfase con un hamiltoniano adecuado para saber si la transición puede ser continua en el marco de la teoría de Landau.

El ajuste del conjunto de factores de estructura medidos para la fase de baja temperatura, da lugar a un modelo estructural que coincide en sus principales características, con el propuesto en trabajos anteriores. Este estudio apunta indefectiblemente a una aleación de superficie, con átomos de Cu y de Sn en la última capa. La periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  surge de la eliminación de uno de cada tres átomos de Cu de la superficie, que produce el emparejamiento de dos de cada tres átomos de Sn, el tercero de los cuales posee una elevación superior a la de los otros dos.

Para la fase de alta temperatura, con una celda unidad tres veces menor, se ha procedido al ajuste asignando parámetros de ocupación a los átomos de la última capa, para tener un modelo lo más general posible que incluyera la posibilidad de reproducir un comportamiento de desorden. Esta posibilidad viene sugerida por el evidente grado de coincidencia entre los husos de difracción de las fases de alta y baja temperatura, lo cual revela que la estructura local permanece esencialmente idéntica para ambas temperaturas. Como resultado del ajuste de los datos experimentales, concluimos que es plausible hablar de un comportamiento desordenado para la fase  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , caracterizado por una oscilación incoherente de los átomos de Sn en la dirección vertical y la aparición y desaparición de átomos de Cu en los sitios de adsorción alrededor del

átomo de Sn. Los mecanismos por los cuales se lleva a cabo esta difusión de átomos de Cu en la última capa, no pueden determinarse directamente a partir de los datos experimentales de SXR. Sólo podemos estimar que la cantidad de Cu involucrado en este proceso es un 14% mayor que la existente inicialmente en la fase de baja temperatura. El exceso podría venir de los escalones o del volumen. La variación de la densidad de Cu en la última capa, implica un cambio en el número de partículas, y por tanto una influencia del potencial químico, que el modelo de gas de red no considera y que habría que tener en cuenta en la aplicación de la teoría de Landau para saber si está justificado teóricamente que la transición de fase sea continua.

El método de optimización usado para estos ajustes es un tipo de algoritmo genético llamado *Evolución Diferencial*, diferente de los algoritmos que tradicionalmente se han usado para extraer información cristalográfica a partir de datos de SXR<sup>14</sup>, como son el método de *Levenberg-Marquardt* o el *calentamiento simulado*. El algoritmo ha demostrado ser muy eficiente, tanto por la rapidez con la que encuentra el mínimo de la función error como por la reproducibilidad de los resultados, que es una prueba de su capacidad para escapar de mínimos locales. La validez del método no se ha comprobado hasta la fecha en un problema como éste<sup>15</sup>. Por ello, la similitud de los resultados obtenidos para el ajuste de la fase de baja temperatura, en comparación con estudios previos utilizando otras técnicas, corroboran la aptitud del método, que demuestra ser una herramienta prometedora en la resolución de problemas de este tipo. La mayor parte de la información se extrae usando el conjunto total de datos experimentales al mismo tiempo, y el método funciona correctamente a pesar del tamaño de la celda unidad y de la gran cantidad de parámetros ajustables usados en este trabajo.

Las imágenes STM son compatibles con los modelos optimizados en el análisis cristalográfico. Para la fase de baja temperatura, si bien las protuberancias observadas en STM corresponderían con los átomos de Sn del modelo estructural, no es posible confirmar la ausencia de una de cada tres filas de Cu en la última capa, que es una característica fuertemente determinada por el análisis cristalográfico. La difusión de Cu propuesta para la fase de alta temperatura, responsable del comportamiento desordenado, hace que se pierda el orden a largo alcance, y el desorden se produce a una velocidad tal que el STM sólo es capaz de registrar el promedio temporal. Consecuentemente, la celda unidad observada es cuadrada, correspondiente a una periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ .

---

<sup>14</sup>Los algoritmos genéticos se han empleado anteriormente con éxito en el refinamiento de un modelo cristalográfico a partir de datos de otras técnicas como LEED dinámico [87, 122].

<sup>15</sup>En la actualidad, el grupo del Dr. José Ángel Martín Gago está desarrollando un programa para resolver este tipo de problemas usando el algoritmo genético. A él debemos la sugerencia de aplicar estas ideas en nuestro problema.



# CAPÍTULO 5

## Autoorganización molecular mediada por la estructura electrónica: pentaceno/Cu(110)

En este capítulo abordamos el estudio de la adsorción de moléculas de pentaceno (Pn) en un sustrato de Cu(110), de las estructuras formadas y de la posible implicación de la estructura electrónica de superficie en la manera en que se organizan estas moléculas. Comenzaremos con una breve introducción sobre las propiedades de los poliacenos y los efectos que éstos inducen cuando se adsorben en superficies metálicas y semiconductoras, un tema con un interés potencial en la fabricación de dispositivos electrónicos. A continuación presentaremos los resultados de los experimentos de LEED y STM con los que hemos caracterizado las estructuras formadas por el pentaceno cuando se adsorbe sobre el sustrato de Cu(110). Y finalmente, antes de las conclusiones, estudiaremos la estructura electrónica de este sistema mediante la técnica de ARUPS, que nos permitirá obtener una información detallada del efecto que la presencia de pentaceno induce sobre los estados de superficie del sustrato limpio de Cu(110). Esta modificación de la estructura electrónica está estrechamente ligada con las fases observadas en LEED y STM, y proporciona la clave para entender el origen de la autoorganización molecular observada en este sistema.

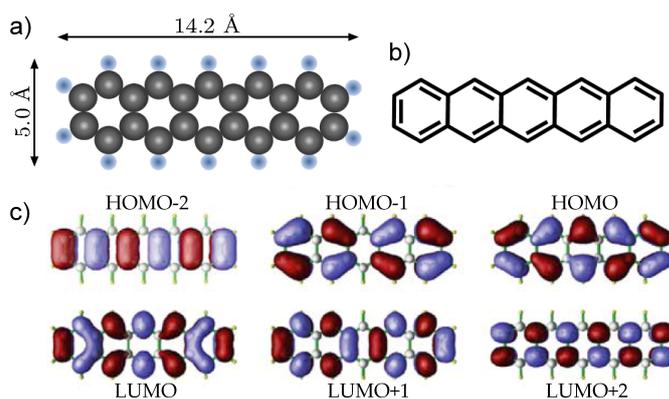
### 5.1. Adsorción de poliacenos en superficies

En los últimos años ha existido mucho interés en el crecimiento de nanoestructuras moleculares autoorganizadas, debido sobre todo a sus fascinantes propiedades físicas [130] y al potencial de estos sistemas en la fabricación de semiconductores orgánicos [31]. La formación de estructuras supramoleculares está dirigida en general por fuerzas



dipolares de largo alcance y por enlaces iónicos o de hidrógeno entre moléculas. El ordenamiento final es el resultado de un delicado balance entre diferentes tipos de fuerzas que compiten entre sí [10, 58, 110].

El pentaceno es una molécula orgánica de la familia de los poliacenos. Los poliacenos son hidrocarburos aromáticos constituidos por uno o más anillos bencénicos unidos linealmente, dando lugar a una molécula plana. En particular, la molécula de pentaceno posee cinco anillos bencénicos, con una longitud total de 14.21 Å y una anchura de 5.02 Å (Fig. 5.1(a)). Otros ejemplos son el naftaleno (dos anillos), el antraceno (tres anillos) y el tetraceno (cuatro anillos). Todos ellos consisten en átomos de hidrógeno y de carbono con hibridación  $sp^2$ . Cada átomo de C forma tres enlaces covalentes de tipo  $\sigma$ , y el cuarto electrón de valencia reside en un orbital  $2p$  perpendicular al plano de la molécula y que forma orbitales moleculares tipo  $\pi$ . Este tipo de compuestos no pueden formar enlaces por puente de hidrógeno, por lo que la interacción entre moléculas se da fundamentalmente a través de la nube de electrones  $\pi$  [59].



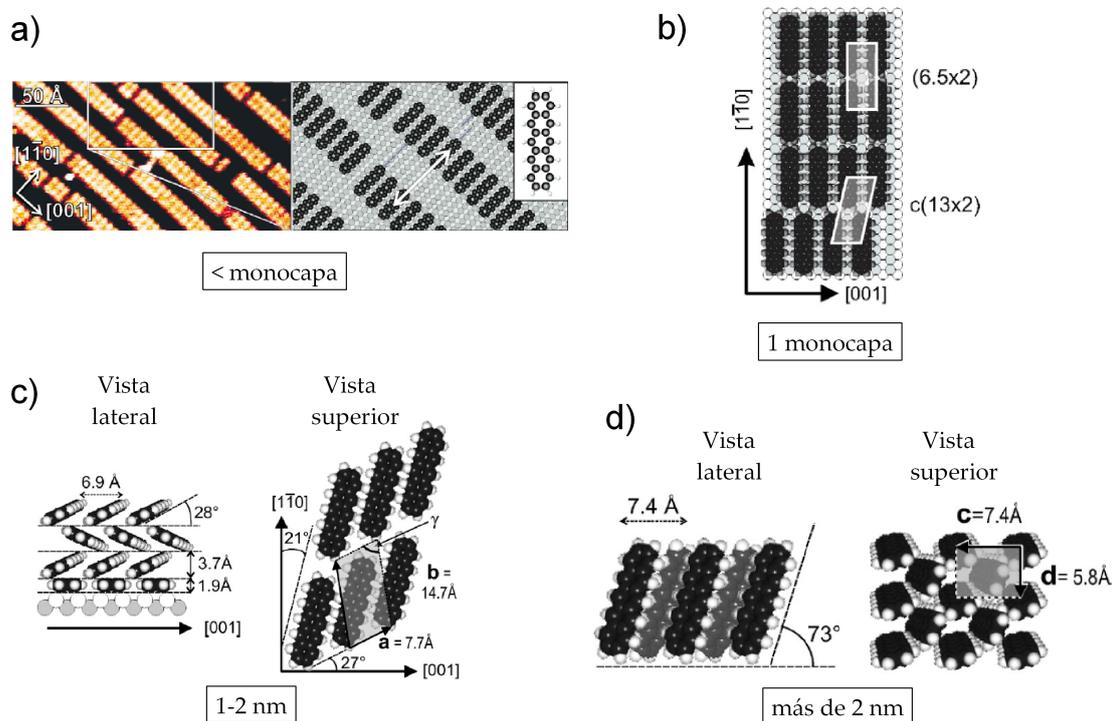
**Figura 5.1:** a) Modelo de bolas de la molécula de Pn. Las esferas de mayor radio corresponden a átomos de C, y las de menor radio, a átomos de H. b) Estructura química del Pn. c) Isosuperficies de los orbitales moleculares (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO y *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) de la molécula de Pn, según cálculos DFT en la aproximación de densidad local (*Local Density Approximation*, LDA). En azul (rojo), la fase positiva (negativa) de la función de onda (tomado de la referencia [71]).

El caso del pentaceno es especialmente relevante debido a sus propiedades de volumen, que han resultado ser prometedoras como semiconductor orgánico [25, 32, 86]. Por ejemplo, se han fabricado transistores usando películas delgadas de pentaceno, que a temperatura ambiente poseen una alta movilidad electrónica de  $1.5 \text{ cm}^2/\text{V}$  [72]. Además, la celda unidad del cristal de pentaceno consiste en dos moléculas que no son paralelas entre sí, sino que forman una estructura en forma de *espiga*<sup>1</sup> [19]. Da-

<sup>1</sup>Esta estructura se denomina comúnmente *herringbone* en inglés (espina de arenque).

do que el transporte tiene lugar principalmente a través de la nube de electrones  $\pi$ , la conductividad del cristal de pentaceno varía mucho con la dirección cristalográfica [25, 30].

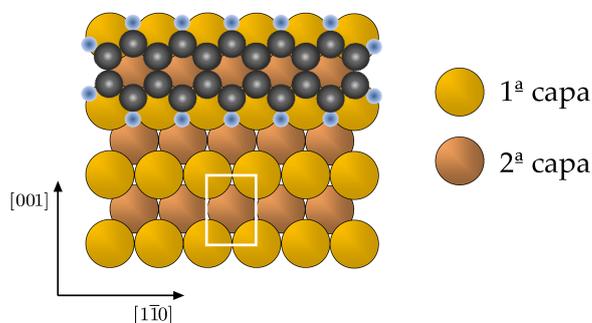
Recientemente se ha observado que la fuerza de la interacción de los electrones  $\pi$  del pentaceno con los electrones de la superficie en donde están adsorbidos, está controlada por la densidad local de estados en la superficie alrededor del nivel de Fermi [119]. Cuando los poliacenos entran en contacto con superficies metálicas como Au, Ag o Cu, las moléculas tienden a adsorberse paralelas al plano de la superficie. Por el contrario, en superficies con baja densidad electrónica cerca del nivel de Fermi, como Bi(001) o Si(111)( $5 \times 2$ )Au, la interacción entre moléculas prevalece sobre la interacción molécula-substrato, y los poliacenos tienden a colocarse de pie en superficies aislantes, semiconductoras o semimetálicas, en donde la disposición de las moléculas está gobernada por la minimización de las fuerzas intermoleculares, que en este caso son de tipo *van der Waals*. De este modo, los sistemas de poliacenos en superficies representan un sistema modelo adecuado para el estudio de la competición entre interacciones molécula-molécula y molécula-substrato.



**Figura 5.2:** Posición de la molécula de Pn en función del recubrimiento sobre Cu(110).

a) Adsorción plana formando hileras en la dirección [001] (según la ref. [75]). b) Hasta cubrir una capa, la molécula permanece plana en la superficie. c) y d) En capas superiores, la molécula tiende a perder su disposición plana y a minimizar las fuerzas intermoleculares, adoptando una configuración más vertical (tomado de la ref. [115]).

Algunos estudios realizados recientemente mediante STM en superficies de Cu, demuestran que la adsorción de moléculas de pentaceno y tetraceno es plana para recubrimientos en el régimen de submonocapa [24, 69, 75]. En el caso del pentaceno sobre Cu(110), se ha estudiado además el crecimiento epitaxial mediante HAS<sup>2</sup> y NEXAFS<sup>3</sup> [74, 115], resultando que a medida que aumentamos el recubrimiento, las moléculas de las capas más alejadas del sustrato van adoptando una posición vertical respecto al plano de la superficie (ver figura 5.2). Para una monocapa de recubrimiento, las moléculas todavía conservan su adsorción plana, y orientan su eje longitudinal en la dirección  $[1\bar{1}0]$  del sustrato. Esta capa base se usa entonces para crecer multicapas de pentaceno a temperatura ambiente de hasta un espesor de 1-2 nm, obteniéndose una estructura en zigzag con moléculas ligeramente inclinadas respecto al plano de la superficie. Por encima de 2 nm de espesor, cuando las moléculas están definitivamente lejos del sustrato, se forma una fase estable con celda unidad cuadrada constituida por moléculas prácticamente perpendiculares respecto a la superficie ( $73^\circ$ ). Parece claro por tanto, que la presencia cercana de la superficie metálica de Cu afecta directamente la orientación de las moléculas. La pregunta que nos hacemos es en qué medida la estructura electrónica del sustrato de Cu(110) fuerza esta disposición de las moléculas, y qué mecanismos estabilizan las redes moleculares observadas en el régimen de submonocapa.



**Figura 5.3:** Modelo de bolas de la superficie de Cu(110) con la molécula de Pn orientada en la dirección  $[1\bar{1}0]$ . El rectángulo blanco marca la celda unidad del sustrato.

Una de las razones por las que hemos elegido el sustrato de Cu(110) para estudiar la adsorción de pentaceno, es que se trata de una superficie con dos planos de simetría en la que es posible evitar dominios rotacionales. Además, la celda unidad del Cu(110) es rectangular, y como se puede apreciar en la figura 5.3, el tamaño es compatible con la distancia entre anillos aromáticos en la molécula de pentaceno. Cabe esperar que

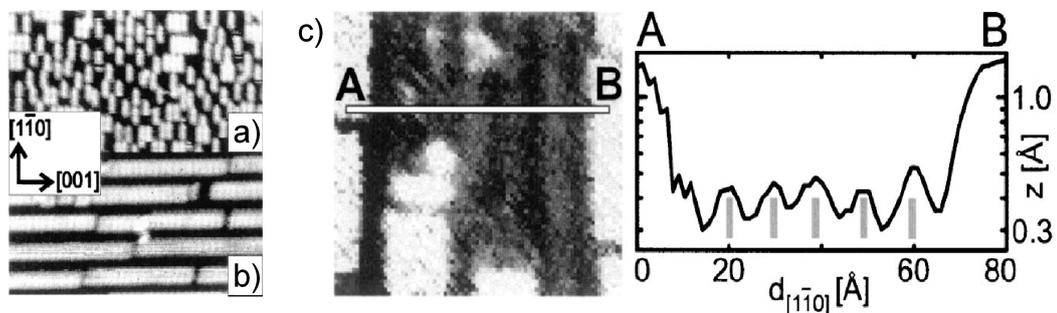
<sup>2</sup>*He-Atom Scattering* (Dispersión de Átomos de Helio).

<sup>3</sup>*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure* (Estructura Fina de Absorción de Rayos X Cerca del Borde).

esta coincidencia favorezca en alguna medida la formación de estructuras organizadas en la superficie.

En efecto, se han observado estructuras ordenadas para cantidades en el rango de submonocapa de Pn en Au(110) [45] y Cu(110) [75]. En el caso del Au(110), las moléculas de Pn se adsorben primero longitudinalmente, cubriendo el espacio entre hileras de átomos de la reconstrucción ( $1 \times 2$ ) de *fila ausente* (*missing row*). La presencia de Pn en la superficie induce a su vez una nueva reconstrucción ( $1 \times 3$ ), que sirve de patrón para la adsorción posterior de moléculas, perpendiculares a las iniciales, y dispuestas en paralelo entre ellas. La organización molecular en este caso es una consecuencia directa de la reconstrucción de superficie inducida por la presencia de Pn.

El caso del Cu(110) sirvió de motivación para realizar el trabajo que se presenta en este capítulo. Según el estudio STM publicado en la referencia [75], al depositar menos de una monocapa de pentaceno sobre Cu(110) a temperatura ambiente, las moléculas se adsorben de forma desordenada, pero siempre con su eje longitudinal en la dirección  $[1\bar{1}0]$  del sustrato (fig. 5.4(a)). Al calentar hasta 400 K la superficie, las moléculas se ordenan formando hileras a lo largo de la dirección  $[001]$  separadas entre sí una distancia de entre 10 y 12 celdas del Cu(110) (figuras 5.2(a) y 5.4(b)). Dentro de cada hilera, las moléculas de pentaceno están separadas dos celdas unidad del sustrato.



**Figura 5.4:** Imágenes STM de la muestra con Pn a) después de depositar a temperatura ambiente y b) tras calentar a 400 K para alcanzar el orden a largo alcance. c) Imagen STM de alta resolución (2 V, 0.5 nA) de las filas de moléculas, junto con un perfil (AB) de un área sin moléculas donde se aprecia la oscilación de  $\sim 9.5$  Å de longitud de onda. (Resultados de la referencia [75]).

En áreas donde el sustrato es todavía visible, se observa una onda estacionaria de  $9.5$  Å de longitud de onda (Fig. 5.4(b)), que se atribuye a un nuevo estado de superficie propio del Cu(110) o inducido por la presencia de Pn, que sería responsable de mediar la interacción molecular a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$ , que en última instancia sería la causa de la organización molecular observada a través de la estabilización de una onda

de densidad de carga de superficie. El hecho de que un mecanismo indirecto de este tipo pueda ser lo suficientemente fuerte como para mediar la interacción entre partículas del adsorbato, se puso de manifiesto con anterioridad en el caso de adátomos de Cu en una superficie de Cu(111) [104], en donde el estado de superficie responsable de la interacción es el estado Shockley del punto  $\bar{\Gamma}$ , cuyos electrones se propagan en todas las direcciones de la superficie por igual. Como veremos más adelante, la superficie de Cu(110) limpio posee también un estado de superficie de tipo Shockley en el punto  $\bar{Y}$  del espacio recíproco [50], y que por tanto se propaga en la dirección [001], que es perpendicular a la dirección de propagación del estado observado con STM en la superficie con pentaceno. Este hecho descarta en principio una relación directa entre el estado de la superficie limpia, y el postulado en la superficie con moléculas. Para este nuevo estado, se calcula en la referencia [75] un valor del momento de Fermi ( $k_F$ ) de  $0.66 \text{ \AA}^{-1}$ . Es de destacar que este cálculo no es correcto, puesto que no han tenido en cuenta que mediante STM se mide el cuadrado de la función de onda, y por tanto se observa un valor aparente de  $k_F$  que es doble del real, es decir, esperamos que  $k_F$  sea igual a  $0.33 \text{ \AA}^{-1}$ . Por otra parte, la medida de STM está hecha con 2 V de polarización, por lo que la longitud de onda medida no refleja necesariamente la longitud de onda al nivel de Fermi, que típicamente se ha de medir con valores de polarización en el rango de meV.

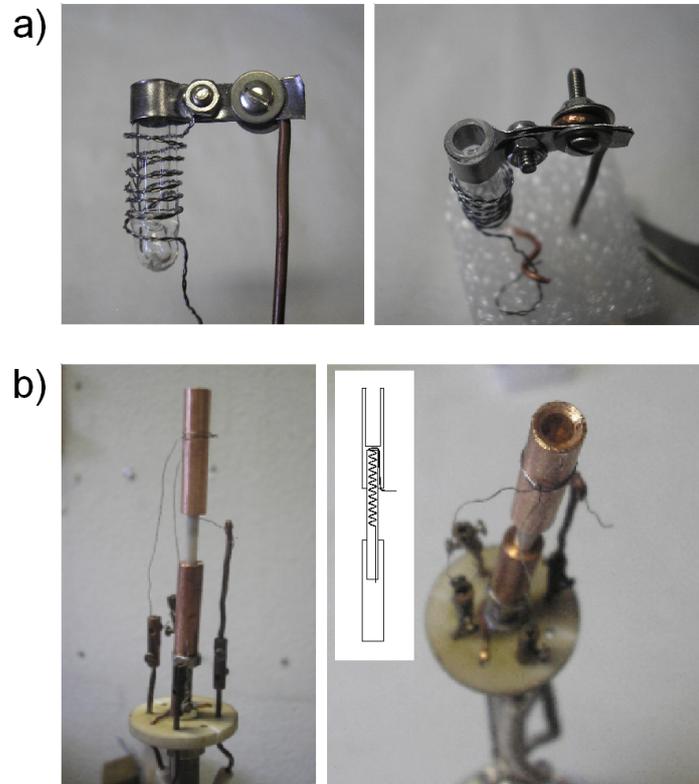
Inspirados por la observación de la influencia de la densidad local de estados en la orientación de las moléculas y por el distinto comportamiento del Pn en Au(110) y en Cu(110), nos propusimos estudiar detalladamente el posible papel que desempeña la estructura electrónica en el caso particular del sistema Pn/Cu(110) [79], utilizando la técnica de ARUPS, para lo cual se procedió como se explica a continuación.

## 5.2. Resultados experimentales

### 5.2.1. Preparación de las muestras y evaporación de pentaceno (Pn)

La preparación del sustrato de Cu(110) se llevó a cabo con los procedimientos habituales. En una presión base de ultra alto vacío no superior a  $3 \times 10^{-10}$  mbar, se aplicaron repetidos ciclos de bombardeo iónico de  $\text{Ar}^+$  y posterior calentamiento a aproximadamente 900 K hasta obtener un sustrato limpio. La ordenación atómica de la superficie se refleja en un patrón LEED bien definido con baja intensidad de fondo. La ausencia de contaminantes se comprobó mediante XPS cuando los experimentos se realizaron en una instalación de radiación sincrotrón. En los experimentos de STM, se

tomaron imágenes para comprobar el tamaño de las terrazas y la ausencia de azufre en la superficie, que es un contaminante habitual proveniente del volumen cuando se calientan los cristales de Cu.



**Figura 5.5:** a) Vista lateral y superior del evaporador construido con crisol de pírex. b) Vista lateral y superior del evaporador de celda de cobre con termopar. El encarte muestra un esquema, donde se indica que el filamento está situado dentro de la cerámica central, que sirve de soporte.

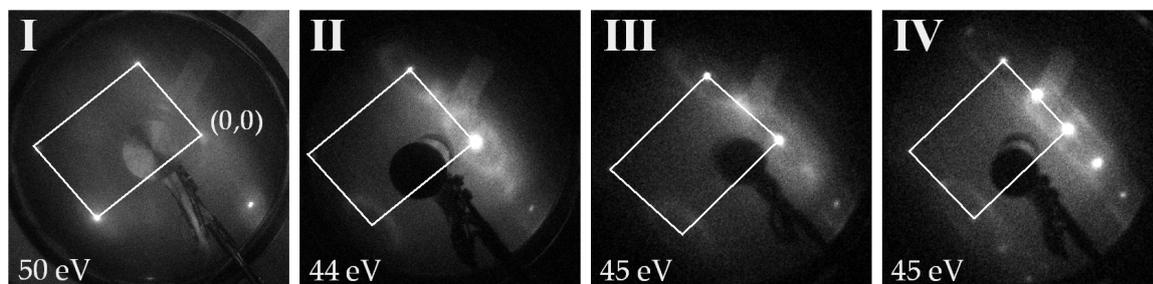
La deposición de Pn se realizó usando alguno de los dos tipos de evaporadores construidos a tal efecto. El primero consiste en un crisol de pírex en donde se vierten las moléculas<sup>4</sup>, que se subliman al calentar el crisol pasando corriente por el filamento de tungsteno que lo rodea (ver figura 5.5(a)). El segundo diseño utilizado consiste en una celda de cobre calentada mediante un filamento situado en el interior de una cerámica cilíndrica hueca, que sirve al mismo tiempo de soporte para la celda (fig. 5.5(b)). Este tipo de evaporador nos permite además colocar un termopar de chromel-alumel con el que medir la temperatura de la celda, que al ser de cobre, tiene una buena conductividad térmica y nos permite obtener una lectura precisa de la temperatura a la que estamos calentando el Pn. La temperatura de evaporación fue de 460 K, manteniendo en todos

<sup>4</sup>El pentaceno es una molécula sintetizada comercialmente (Sigma Aldrich), y se presenta en forma de polvo azul morado.

los casos la muestra a temperatura ambiente. El pentaceno se oxida muy fácilmente en contacto con el aire, derivando en 6,13-pentacenoquinona, que es una molécula idéntica al pentaceno, pero el anillo central ha adquirido un grupo carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ) a cada lado. Esto hace que la entalpía de sublimación se reduzca respecto a la del pentaceno, con lo que es sencillo eliminar este contaminante [63]. Durante los primeros minutos de evaporación, lo primero en sublimarse es la pentacenoquinona, con lo que es suficiente desgasificar debidamente el evaporador para asegurar una deposición de pentaceno puro.

### 5.2.2. Evolución con el recubrimiento: LEED y STM

A medida que evaporamos Pn sobre la superficie a temperatura ambiente, el patrón de LEED va cambiando gradualmente, en una secuencia reproducible y que se observó en las numerosas evaporaciones que se realizaron. Al mismo tiempo, las imágenes STM muestran la distribución de las moléculas en esta progresión, según se explica a continuación<sup>5</sup>. Tanto LEED y STM como la fotoemisión de la banda de valencia, ayudaron a calibrar el recubrimiento, en acuerdo con estudios anteriores [24, 82]. Las imágenes STM se obtuvieron con un microscopio Omicron de temperatura variable en el Laboratorio de Nanofísica del Donostia International Physics Center (San Sebastián), y se analizaron con el programa WSxM [55].

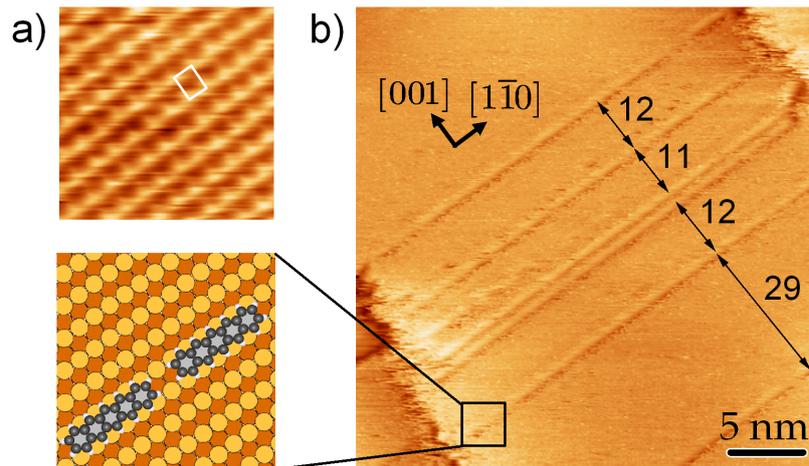


**Figura 5.6:** Secuencia de patrones LEED para la muestra de Cu(110) con recubrimiento creciente de Pn. I)  $\sim 0.1$  ML. II)  $\sim 0.5$  ML. III)  $\sim 0.6$  ML. IV)  $\sim 0.75$  ML. El rectángulo blanco marca la celda unidad recíproca del Cu(110). La energía de electrón está indicada en cada caso.

A muy bajo recubrimiento de Pn ( $< 0.1$  ML), cuando en el patrón de LEED todavía no se aprecian cambios significativos respecto a la  $(1 \times 1)$ , las imágenes de STM revelan que las moléculas de Pn se organizan en forma de hileras paralelas a la dirección  $[1\bar{1}0]$

<sup>5</sup>Los recubrimientos indicados están definidos de manera que una monocapa corresponde con la densidad de moléculas para el caso de la estructura Pn/Cu(110)- $p(6 \times 2)$  [82], cuyo valor es de  $(8.98 \times 10^{13})$  moléculas/cm<sup>2</sup>.

(ver figura 5.7(b)). En este rango de recubrimiento no fue posible detectar moléculas individuales en ninguna de las condiciones de voltaje y corriente utilizadas, lo cual es una indicación de la alta movilidad de las moléculas a temperatura ambiente [75]. La distancia entre hileras de moléculas es variable, pero la anchura de cada hilo (7.5 Å) es comparable con la anchura *van der Waals*<sup>6</sup> de la molécula de pentaceno (7.0 Å), lo que claramente indica que la adsorción se realiza de manera que los ejes longitudinales de las moléculas quedan alineados.



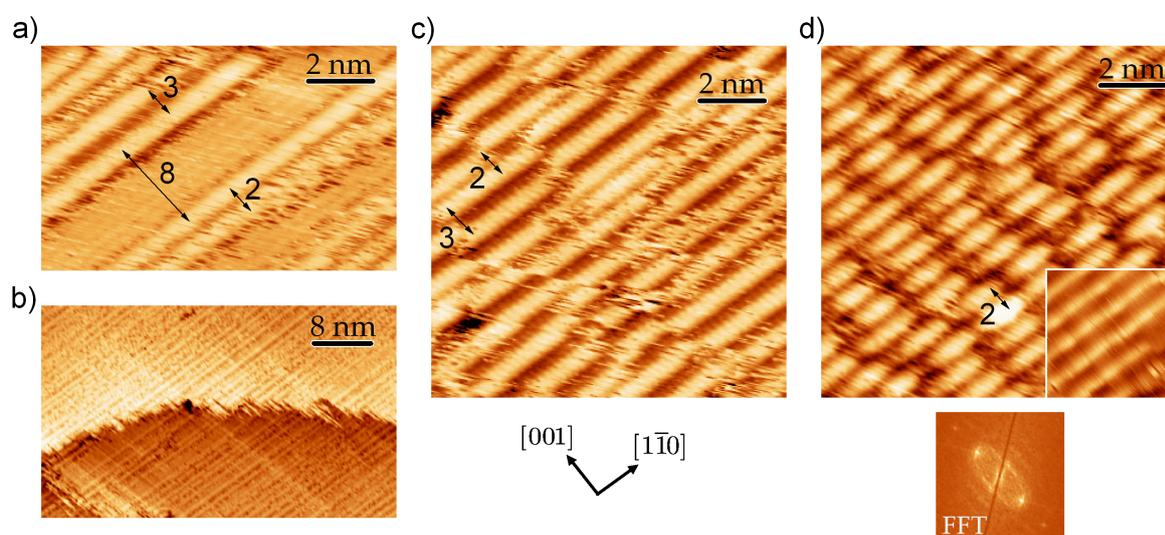
**Figura 5.7:** a) Imagen STM de resolución atómica del sustrato de Cu(110) (-40 meV, 32 nA). El rectángulo blanco marca la celda unidad (1×1). El tamaño de la imagen es de 3×3 nm<sup>2</sup>, al igual que el diagrama de bolas mostrado abajo. b) Imagen STM (1.5 V, 0.16 nA) de la muestra con menos de 0.1 ML de pentaceno. Las flechas indican el número de celdas unidad de Cu(110) que separan dos hileras de moléculas, las cuales se extienden en la dirección [1 $\bar{1}$ 0]. El modelo de bolas representa la configuración en que se adsorben las moléculas.

Para un recubrimiento de  $\sim 0.1$  ML, el patrón de LEED muestra un fondo de intensidad elíptico alrededor de las reflexiones (1×1) (LEED I de la figura 5.6). Las imágenes de STM revelan que la distancia entre hileras de Pn se reduce, y quedan separadas frecuentemente por dos ó tres celdas unidad del sustrato<sup>7</sup> (fig. 5.8(a) y (b)). En algunos casos, en las áreas que no están cubiertas por moléculas, se observa el Cu con resolución atómica (ver tramo separado por 8 celdas en el panel (a) de la figura 5.8). Del análisis detallado de estas regiones se concluye que las moléculas de Pn se adsorben entre filas adyacentes de átomos de Cu en la dirección [1 $\bar{1}$ 0] (ver modelo de bolas de las figuras 5.3 y 5.7), en acuerdo con los cálculos de la referencia [2].

<sup>6</sup>El tamaño *van der Waals* está referido a la mínima distancia a la que dos moléculas se pueden acercar sin estar afectadas por la parte repulsiva del potencial *van der Waals*. Este tamaño es por tanto diferente al indicado en la figura 5.1(a), que atendía sólo a las longitudes de enlace de los átomos de la molécula.

<sup>7</sup>En la dirección [001], la celda unidad tiene un tamaño de 3.615 Å.

Según aumentamos el recubrimiento de Pn, aparecen elipses en el patrón de LEED alrededor de las reflexiones de la  $(1 \times 1)$ , cuyo radio se va haciendo cada vez mayor, hasta formar un punto bien definido de orden  $1/2$  en la dirección  $[001]$  (patrones II, III y IV de la figura 5.6). El análisis de las imágenes de STM revela que este comportamiento corresponde con la reducción en promedio de la distancia a lo largo de la dirección  $[001]$ , entre hileras de moléculas (ver panel (c) de la figura 5.8), hasta quedar separadas 2 celdas unidad del Cu para un recubrimiento de  $\sim 0.75$  ML, de manera que uno de cada dos canales entre filas de átomos en el Cu(110) queda ocupado por una hilera molecular (panel (d) de esta figura). La periodicidad en la dirección  $[1\bar{1}0]$  se muestra en el patrón LEED como rayas que van convergiendo a puntos, indicando que existe en todo momento buen orden a largo alcance a lo largo de cada hilera de moléculas, pero las moléculas de distintas hileras no están en fase, hasta llegar a un recubrimiento de  $\sim 0.85$  ML, momento en el cual la periodicidad en el LEED y en el STM es  $p(7 \times 2)$ . Hasta este momento, el análisis detallado de los patrones de LEED, muestra que la periodicidad a lo largo de las hileras va disminuyendo con el recubrimiento desde  $10 \times$  hasta  $7 \times$ .



**Figura 5.8:** a) Imagen STM (-1.11 V, 0.27 nA) de la muestra con el LEED I de la fig. 5.6. Las flechas indican el número de celdas unidad de Cu(110) que separan dos hileras de moléculas. b) Igual que (a) (-1.16 V, 0.11 nA), en un área más grande. c) STM (-1.07 V, 0.22 nA) para la muestra con el LEED II de la fig. 5.6. d) STM (-0.1 V, 0.21 nA) para la muestra con el LEED IV de la fig. 5.6. Las moléculas aquí están resueltas individualmente, cosa que no ocurre usando otras condiciones de corriente túnel (encarte: -0.1 V, 0.02 nA). Abajo, la imagen transformada de Fourier de (d), mostrando una periodicidad  $2 \times$  en la dirección  $[001]$  y  $8 \times$  en la dirección  $[1\bar{1}0]$ , en perfecto acuerdo con el LEED de esta muestra.

Las imágenes STM que aquí se muestran, coinciden con estudios previos en que las moléculas de Pn se adsorben de forma plana en la superficie, hasta completar la primera capa de recubrimiento [75, 82]. Existen otros resultados que apoyan esta idea [119]. Así, es sabido que la energía de adsorción de los poliacenos en Cu(110), aumenta linealmente con el número de anillos bencénicos [2], siendo de 4.1 eV en el caso del Pn. Este hecho, junto con un cambio significativo de la función de trabajo [82] y la alta temperatura de desorción [115], es una prueba de que la primera capa de Pn en Cu(110) está quimisorbida.

Sin embargo, en lo que respecta a la ordenación de las moléculas, el comportamiento observado para recubrimientos bajos de Pn no es en absoluto el mismo que el descrito en [75] (ver fig. 5.4). Si bien hemos encontrado la misma orientación de las moléculas individuales respecto a los ejes cristalográficos del sustrato, en nuestro caso la evaporación a temperatura ambiente da como resultado la formación espontánea de hileras en la dirección  $[1\bar{1}0]$ , con los ejes longitudinales de las moléculas alineados<sup>8</sup>. Éste es un resultado por sí llamativo, por cuanto que indica que las moléculas, tan pronto se depositan en el sustrato, y ayudadas por su alta movilidad en la superficie, prefieren alinear sus ejes longitudinales en lugar de acoplarse en paralelo. La disposición en paralelo resulta ser la de máxima coordinación, que es lo que esperaríamos si la interacción *van der Waals* entre moléculas fuera predominante frente a otro tipo de interacciones. Antes al contrario, el sustrato debe ejercer una influencia notable en la organización molecular, ya que modifica sustancialmente la posición relativa de las moléculas respecto a la posición que adquirirían en ausencia de la superficie metálica. Sólo cuando la cantidad de moléculas es suficientemente alta y el área de sustrato sin cubrir va siendo cada vez más limitada, las moléculas forman una periodicidad  $2\times$  bien definida en la dirección  $[001]$ .

En el siguiente apartado estudiaremos en detalle la estructura electrónica de este sistema, con el fin de discernir los posibles mecanismos que den explicación al comportamiento observado en LEED y STM.

---

<sup>8</sup>Hay que decir que fueron también vanos los numerosos intentos para reproducir la ordenación descrita en la referencia [75], calentando la muestra a diferentes temperaturas alrededor de 400 K después de depositar diferentes cantidades de Pn, siempre por debajo de la monocapa. Todo esto, unido al hecho de que otros grupos han sido también incapaces de conseguirlo, nos hace dudar de la reproducibilidad de los resultados presentados en el citado trabajo, que en todo caso no deben corresponder a un recubrimiento por debajo de la monocapa.

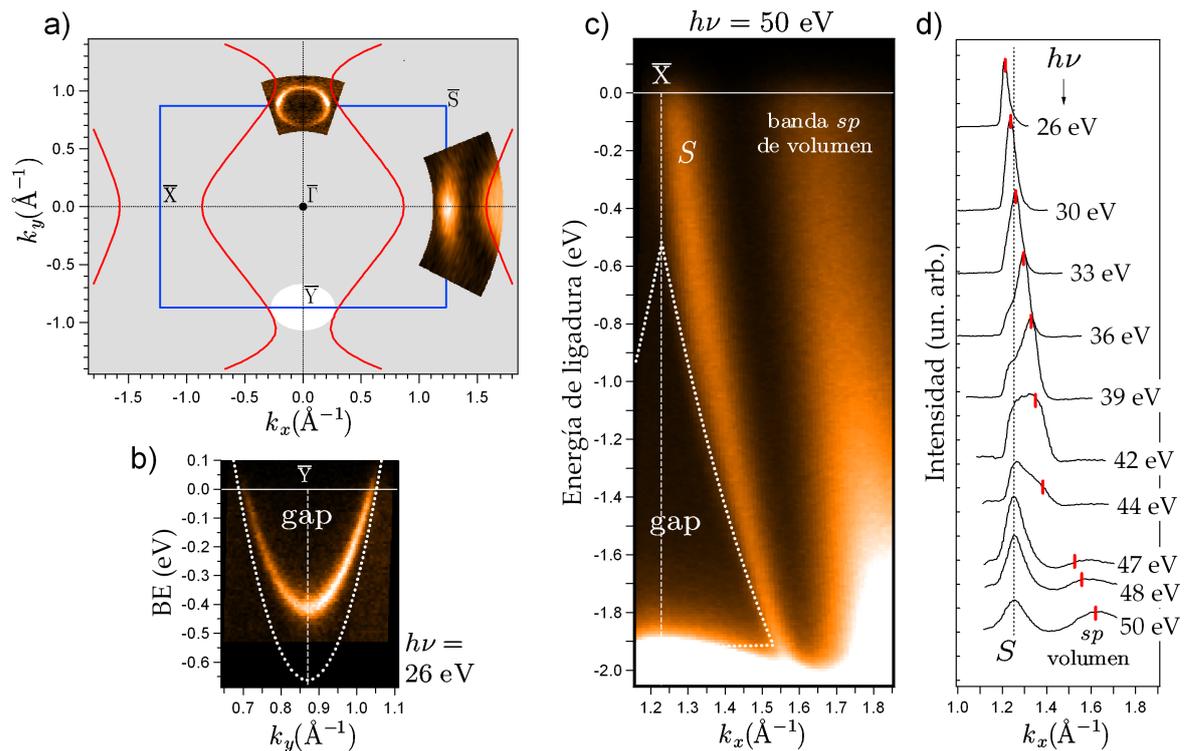
### 5.2.3. Estructura electrónica

#### Intensidad asociada al substrato limpio

Para estudiar el efecto en la estructura electrónica de la adsorción de Pn, es necesario caracterizar primero la superficie de Cu(110) limpia, principalmente porque la información disponible en la literatura, o bien corresponde a condiciones experimentales muy inferiores a las actuales [50], o bien se refieren exclusivamente a la zona del punto  $\bar{Y}$ , donde se han concentrado la mayoría de los trabajos [13, 117].

El panel (a) de la figura 5.9 muestra un diagrama del espacio recíproco de esta superficie, en donde se puede ver que existe un único gap absoluto (en el nivel de Fermi), situado en el punto de simetría  $\bar{Y}$ . Este gap contiene un estado de superficie de tipo Shockley, conocido desde finales de los años setenta [50], y cuyo contorno de Fermi experimental, de forma elíptica, se muestra en la figura 5.9(a). En el panel (b) de esta figura aparece la intensidad de fotoemisión (energía de ligadura BE frente a  $k_{\parallel}$ ), medida con  $h\nu = 26$  eV a lo largo de la dirección  $\bar{\Gamma Y}$ , y se observa la dispersión parabólica del estado de superficie, que llega a una energía de ligadura de  $-0.39$  eV, siempre dentro del gap.

Cerca del nivel de Fermi existe otro gap situado en el punto  $\bar{X}$  de simetría [27], que se extiende en un rango de  $\sim(-0.5, -1.9)$  eV de energía de ligadura, según se muestra en el panel (c) de la figura 5.9. La intensidad de fotoemisión que se muestra en este panel, medida con  $h\nu = 50$  eV, indica que, además de la banda *sp* del Cu volumen (que a esta energía de fotón cruza el nivel de Fermi alrededor de  $k_x = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$ ), se observa una banda adicional nunca antes medida, que dispersa cerca del borde del gap, pero siempre fuera del mismo (etiquetada con *S* en la figura). La dispersión es parabólica (tipo electrón libre) en la dirección  $\bar{\Gamma X}$ , pero prácticamente no dispersa en la dirección perpendicular  $\bar{X S}$ , según se aprecia en su contorno de Fermi, que aparece en el panel (a). Al representar una curva de distribución de momento (*Momentum Distribution Curve*, MDC) tomada en el nivel de Fermi para diferentes energías de fotón (figura 5.9(d)), observamos que el pico correspondiente a *S* no dispersa con  $h\nu$ , y que el pico de la banda de volumen se distingue claramente de *S* sólo a energías de fotón mayores de  $\sim 40$  eV. A energías bajas, de menos de 30 eV, la banda de volumen queda muy cerca del borde del gap, y por tanto se superpone al nuevo estado *S*. Ésta puede ser la razón por la que no se haya observado con anterioridad. Este estado es además sensible a la calidad de la superficie, lo que, unido a la ausencia de dispersión con la energía de fotón, sugiere que se trata de un estado localizado en la superficie. No podemos concluir que sea un estado totalmente de superficie, puesto que se observa fuera del gap, es decir, tiene un cierto contenido de volumen.



**Figura 5.9:** Fotoemisión de la superficie de Cu(110). a) Contornos de Fermi alrededor de los puntos  $\bar{\Gamma}\bar{\Gamma}$  ( $h\nu = 26$  eV) y  $\bar{\Gamma}\bar{X}$  ( $h\nu = 50$  eV), y diagrama del espacio recíproco del Cu(110) con la proyección del gap absoluto de volumen (área blanca con forma elíptica). La línea roja es el corte de la superficie de Fermi de volumen para  $h\nu = 50$  eV. El rectángulo azul es la primera zona de Brillouin del Cu(110). b) Fotoemisión a lo largo de la dirección  $\bar{\Gamma}\bar{\Gamma}$  del estado de superficie del punto  $\bar{\Gamma}$ . La línea de puntos marca el borde del gap. c) Igual que (b) pero en la dirección  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ .  $S$  es la resonancia de superficie, y la línea de puntos marca el borde del gap, que en este caso está debajo del nivel de Fermi. d) Curvas de distribución de momento medidas en el nivel de Fermi para diferentes energías de fotón. Mientras el pico correspondiente a la resonancia  $S$  permanece en la misma posición, el pico de la banda  $sp$  de volumen (señalado con la marca roja) dispersa con  $h\nu$ .

Por otra parte, existen cálculos teóricos en la aproximación de densidad local para la superficie de Cu(110), que predicen la existencia de un estado electrónico con una dispersión similar a la observada para  $S$  [102]. Este cálculo, realizado utilizando un conjunto de 11 capas de átomos, estima que el estado posee más del 40 % de localización de superficie. En vista de los resultados experimentales y de esta predicción teórica, podemos identificar esta banda como un estado electrónico con un fuerte contenido de superficie (resonancia de superficie). Podría no obstante pensarse que la intensidad observada proviene de la densidad de estados de volumen como consecuencia del proceso de fotoemisión [73], de forma análoga a la intensidad mostrada en la figura 3.9 (capítulo 3 de esta memoria). Sin embargo esta posibilidad queda totalmente descartada porque

la banda  $S$  no sigue exactamente la forma del borde del gap, y además de ser sensible a la calidad de la superficie, es mucho más estrecha que la banda  $sp$  de volumen.

Los estados electrónicos descritos hasta ahora para la superficie de Cu(110) limpia, se observan también incluso después de cubrirla totalmente con moléculas de Pn ( $\sim 0.85$  ML). Sin embargo, experimentan importantes modificaciones, como se explica a continuación.

### Superficie con pentaceno: modificación del estado de superficie en $\bar{Y}$

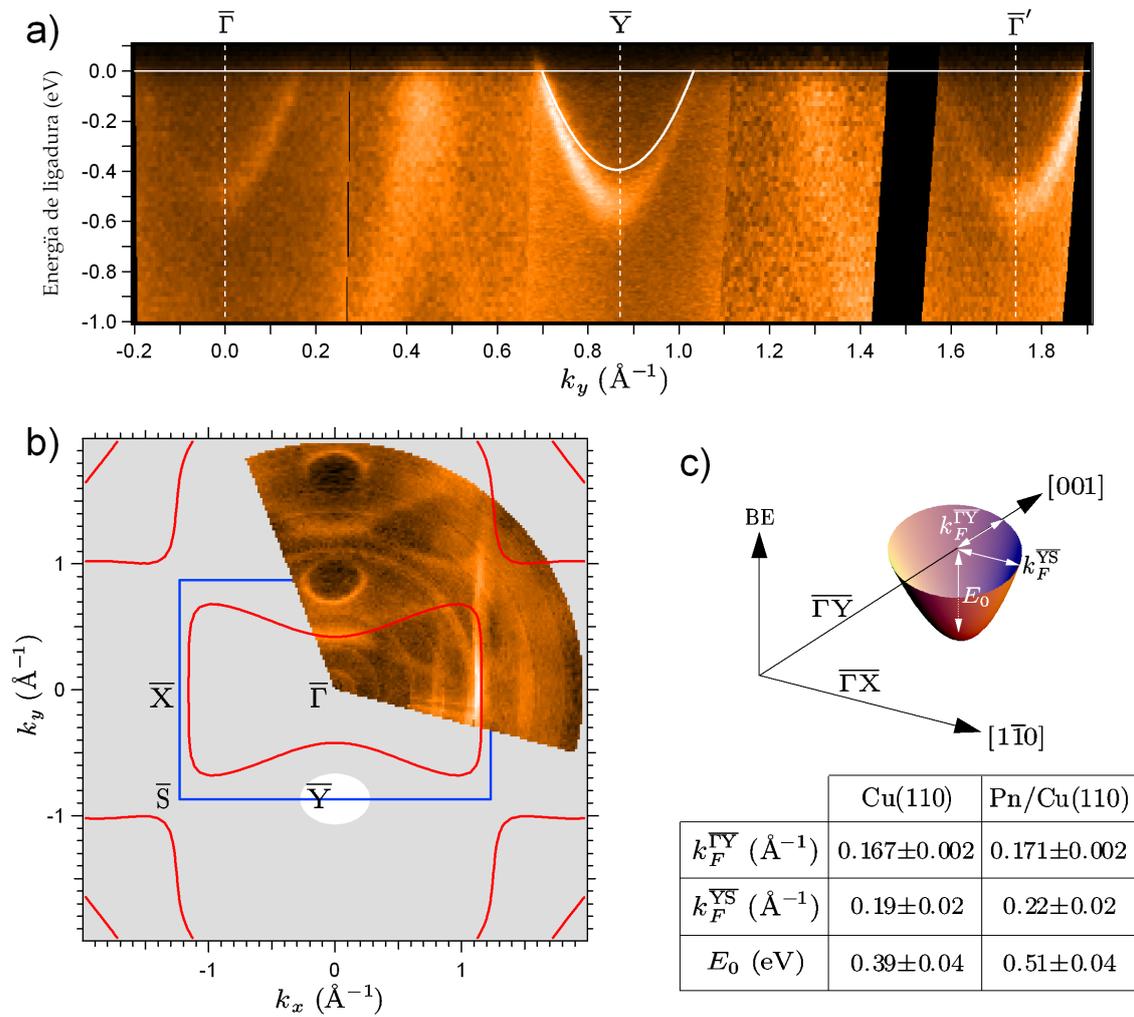
En la figura 5.10(a) se muestra la intensidad de fotoemisión medida con  $h\nu = 26$  eV a lo largo de la dirección  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ , para la muestra con 0.85 ML de Pn. Para este recubrimiento, el patrón de LEED tiene una periodicidad  $p(7 \times 2)$ , y la superficie está totalmente cubierta por moléculas.

Lo primero que observamos es que el estado aparece replicado en los puntos  $\bar{\Gamma}$ , debido al hecho de que existe ahora una periodicidad  $2\times$  muy clara en esta dirección<sup>9</sup>, formada por las hileras compactas de moléculas, que ocupan una de cada dos celdas unidad del Cu(110), según vimos anteriormente. Este doblado del estado de superficie no se puede observar para recubrimientos menores, en los que la periodicidad en esta dirección no está bien definida (LEEDs I-III de la figura 5.6), y sólo aparece cuando el patrón de LEED muestra una reflexión clara de orden  $1/2$  en la dirección  $[001]$ . En el panel (b) de la figura 5.10 se observa este doblado del estado de superficie como los contornos de Fermi elípticos, centrados en los puntos  $\bar{\Gamma}$  e  $\bar{Y}$ . La línea roja es el corte de la superficie de Fermi de la banda  $sp$  de volumen para  $h\nu = 26$  eV (energía a la que se midió la fotoemisión), y se puede apreciar que describe muy precisamente el contorno observado alrededor del estado de superficie, y que aparece también replicado como consecuencia del proceso de *Umklapp* por la nueva periodicidad en la superficie. De esta forma podemos identificar la intensidad que aparece en el panel (a) de esta figura, en  $\sim 0.45 \text{ \AA}^{-1}$  y de nuevo en  $\sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ , como proveniente de la banda  $sp$  de volumen.

Por otra parte, observamos que el fondo del estado de superficie aumenta gradualmente a medida que la superficie se cubre de Pn, hasta llegar al valor de 0.51 eV en la medida de la figura 5.10(a), es decir, 120 meV más ligado que el estado del Cu(110) antes de depositar Pn (parábola representada con línea blanca en esta figura). A la vista de la modificación observada, que recuerda al comportamiento del estado de superficie de Cu(111) recubierta con metales alcalinos [20], merece la pena determinar si existe variación en la carga total contenida en el estado de superficie.

Para medir la carga contenida en el estado de superficie, debemos calcular la por-

<sup>9</sup>El punto  $\bar{Y}$  de simetría de la superficie limpia, es ahora un punto  $\bar{\Gamma}$  en la superficie cubierta por moléculas.



**Figura 5.10:** a) Fotoemisión ( $h\nu = 26$  eV) a lo largo de la dirección  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$  de la muestra con Pn (0.85 ML). El estado de superficie en  $\bar{Y}$  no sólo no desaparece sino que aumenta su energía de ligadura (en valor absoluto) respecto al estado de la superficie sin Pn (línea blanca). Este estado aparece además replicado con la nueva periodicidad  $2\times$  en esta dirección. b) Superficie de Fermi medida con  $h\nu = 26$  eV para la misma muestra, donde se observa la réplica del estado de superficie y el *Umklapp* de la banda *sp* de volumen. La línea roja es el corte de la superficie de Fermi de volumen para  $h\nu = 26$  eV y el rectángulo azul es la primera zona de Brillouin del Cu(110). c) Tabla de los valores de la energía de ligadura  $E_0$  (en valor absoluto) y de los momentos de Fermi  $k_F$  en las direcciones  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$  e  $\bar{Y}\bar{S}$  para el estado de superficie antes y después de depositar 0.85 ML de Pn.

ción del área de la zona de Brillouin que está encerrada en el contorno de Fermi del estado de superficie. Este área es proporcional al llenado de la banda, es decir, a la carga contenida en el estado de superficie. Considerando un llenado máximo de 2 electrones (correspondiente al área total de la zona de Brillouin), obtenemos que el llenado aumenta de 0.047 electrones para la superficie limpia, a 0.055 para la superficie cubier-

ta por 0.85 ML de pentaceno<sup>10</sup>. Dado que para una estructura  $p(7 \times 2)$  encontramos una molécula de Pn por cada 14 átomos de Cu en la superficie, obtenemos finalmente que la transferencia de carga se produce de la molécula al substrato y tiene un valor de 0.11 electrones por molécula<sup>11</sup>.

La modificación de los estados de superficie por la presencia de un adsorbato, es un hecho bien conocido [14]. Por ejemplo, la fisisorción de gases inertes (Ar, Kr, Xe) produce una reducción de carga en los estados de tipo Shockley en superficies de metales nobles, como Cu(111) y Ag(111) [39], debida a la *repulsión de Pauli*<sup>12</sup>. En el caso de la adsorción de moléculas orgánicas, recientemente también se ha observado que una capa de PTCDA ( $C_{24}O_6H_8$ ) se fisisorbe en Au(111), y produce una reducción en la energía de ligadura (en valor absoluto) del estado de superficie de emisión normal [94]. En el sistema Pn/Cu(110), sin embargo, hemos visto que el corrimiento es hacia mayor energía de ligadura, y va acompañado de un aumento de la carga del estado de superficie, lo que supone una prueba más de que la capa de moléculas está quimisorbida.

Un análisis similar se puede hacer con la resonancia del punto  $\bar{X}$  descrita anteriormente. No obstante, la estimación de la transferencia de carga no es posible en este caso, porque el correspondiente contorno de Fermi es difícil de observar en todo el espacio recíproco.

### Superficie con pentaceno: series ARUPS en la dirección $\bar{\Gamma X}$

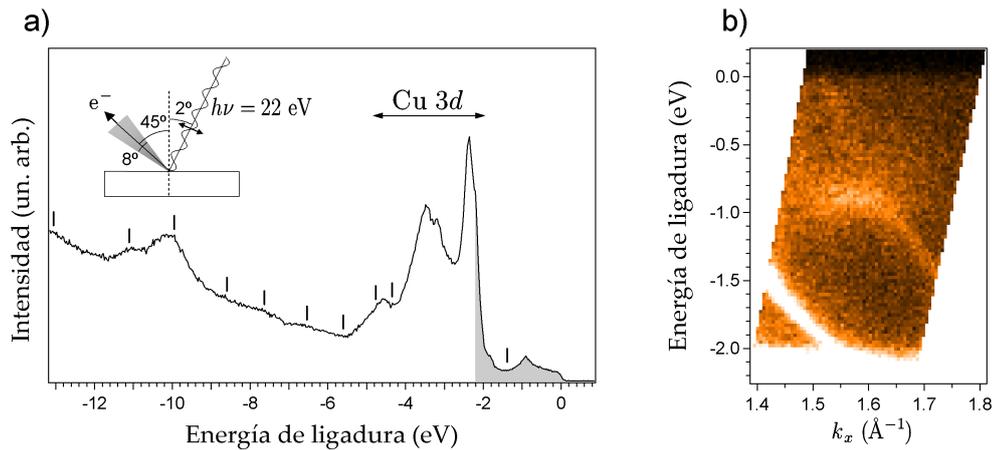
La figura 5.11(a) muestra la banda de valencia de la muestra de Cu(110) cubierta por 0.85 ML de Pn, medida con fotones de 22 eV de energía, con la muestra orientada en la dirección  $\bar{\Gamma X}$  (el encarte es un esquema de la geometría del experimento). Sobre este espectro se han colocado las marcas que determinan la posición de los orbitales moleculares del Pn según se identifican en la referencia [82] para una capa más gruesa de moléculas. La región con los picos más pronunciados corresponde a los estados  $3d$  del Cu volumen. En líneas generales podemos decir que existe un buen acuerdo entre los estados observados y la posición determinada por las marcas, con la excepción del pico correspondiente al HOMO del Pn, que aparece como un pico bien definido en  $\sim 1$  eV de energía de ligadura. Este desacuerdo es una primera indicación de que el

<sup>10</sup>Para el cálculo del área encerrada en el contorno de Fermi, hemos considerado un contorno elíptico. Los radios mayor y menor de esta elipse son respectivamente los momentos de Fermi medidos en las direcciones  $\bar{\Gamma Y}$  e  $\bar{Y S}$  (ver esquema de la figura 5.10(c)). El área es pues  $\pi \cdot k_F^{\bar{\Gamma Y}} \cdot k_F^{\bar{Y S}}$ .

<sup>11</sup>Valor calculado con una precisión estimada del 20 %.

<sup>12</sup>Este fenómeno está basado en el principio de exclusión de Pauli, en virtud del cual no puede haber dos electrones con el mismo estado cuántico. En términos sencillos, los adsorbatos cuyos orbitales poseen un llenado completo de electrones, como es el caso de los gases nobles, evitan la presencia de electrones en los estados de las superficies donde están adsorbidos, produciendo un potencial repulsivo que en última instancia se traduce en la despoblación electrónica de dichos estados.

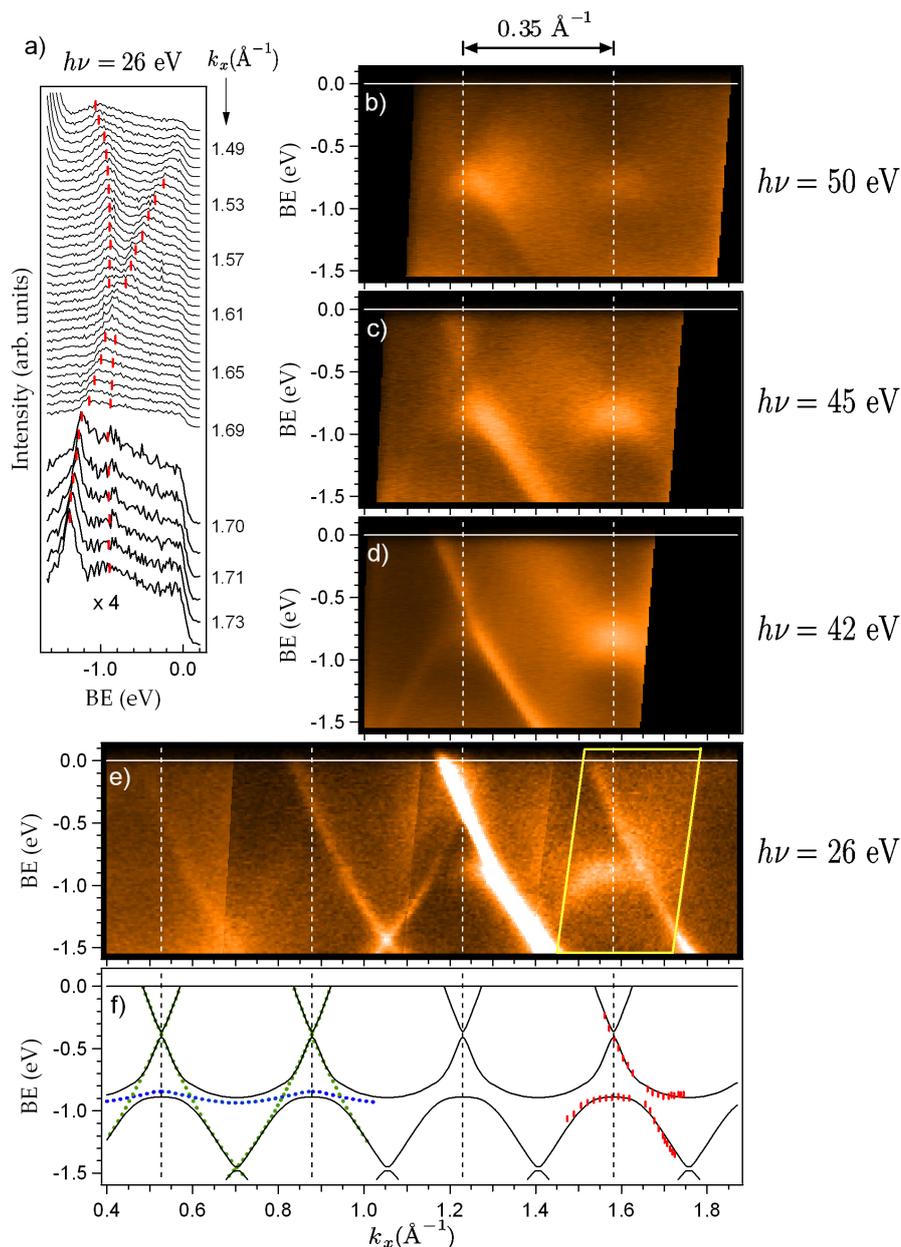
HOMO del Pn está siendo modificado de alguna manera en presencia de la superficie metálica. Al mirar la imagen de fotoemisión resuelta en momento de la que se ha obtenido el espectro (panel (b) de esta figura), nos damos cuenta de que, alrededor de la energía de ligadura en la que deberíamos encontrar un estado sin dispersión (los orbitales moleculares tienen en principio un carácter muy localizado), encontramos un comportamiento más complejo que conviene analizar en detalle.



**Figura 5.11:** a) Curva de distribución de energía resultado de integrar la intensidad de fotoemisión, mostrada parcialmente en (b) en un rango de energía de ligadura cerca del nivel de Fermi (región sombreada en el espectro). La medida está hecha con la muestra cubierta por 0.85 ML de Pn, y orientada en la dirección  $\overline{\Gamma X}$  ( $h\nu = 22$  eV). La geometría del experimento se muestra en el encarte. Las marcas sobre el espectro indican la posición de los orbitales moleculares de la molécula de Pn adsorbida en Cu(110), según la referencia [82].

La figura 5.12 muestra un mapa completo de la estructura electrónica a lo largo de  $\overline{\Gamma X}$  para la muestra con 0.85 ML de recubrimiento, medida a diferentes energías de fotón. La banda intensa que se observa en el panel (e) ( $h\nu = 26$  eV) y que cruza el nivel de Fermi en un valor del momento de  $1.19 \text{ \AA}^{-1}$ , corresponde con la banda *sp* del Cu volumen, que a esta energía de fotón coincide prácticamente con la resonancia de superficie descrita para la superficie limpia, como ya vimos en la figura 5.9(d). Un hecho llamativo que se observa en la figura 5.12, es la presencia de una banda adicional con dispersión parecida a la resonancia del Cu(110), pero repetida con una periodicidad de  $(0.35 \pm 0.02) \text{ \AA}^{-1}$ , en excelente acuerdo con la periodicidad del patrón LEED a lo largo de esta dirección para este recubrimiento ( $7\times$ ). Atribuimos por tanto la repetición de esta banda al doblado de la resonancia del Cu(110) debido a la superperiodicidad introducida por las moléculas. El hecho de que no disperse con la energía de fotón, confirma de nuevo que esta banda tiene carácter de superficie.

Haciendo un análisis más detallado de la banda repetida, se pone de manifiesto una



**Figura 5.12:** Fotoemisión a lo largo de la dirección  $\overline{\Gamma X}$  de la muestra con Pn (0.85 ML) para diferentes energías de fotón (b, c, d, e). Las líneas discontinuas corresponden con los bordes de zona de Brillouin para la periodicidad  $7\times$  encontrada en esta dirección. a) Curvas de distribución de energía correspondientes al área marcada con línea amarilla en el panel (e). Los valores de  $k_x$  indicados a la derecha están calculados para  $BE = -1$  eV. f) Representación esquemática de las bandas sin hibridación (la línea de puntos azul corresponde al HOMO del Pn y la línea de puntos verde, a la resonancia del Cu) y después de la hibridación (líneas continuas). Los puntos experimentales marcados en rojo en el panel (a) se pueden ver alrededor de  $k_x = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$  en este panel.

fenomenología más compleja que el simple doblado por la superperiodicidad, acompañado de la apertura de gaps en los puntos en los que existe cruce de bandas. En efecto, se observan gaps adicionales (por ejemplo, en  $\sim 1.2$  y  $\sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ ), así como áreas en las que no hay casi dispersión, como en la región entre  $1.5$  y  $1.65 \text{ \AA}^{-1}$ . Este comportamiento se explica como derivado de la hibridación de la resonancia de superficie que ya existía en la superficie limpia, y una banda de escasa dispersión proveniente del orbital molecular del Pn (HOMO). El panel (f) de la figura 5.12 es una representación esquemática de esta idea, y en él se muestran las bandas antes de la hibridación (líneas de puntos) y después de la misma (línea continua). Las marcas de color rojo corresponden con los puntos experimentales obtenidos de la serie de espectros, que se muestra en el panel (a) de esta figura. Del ajuste aproximado de estos puntos experimentales estimamos en  $(150 \pm 20)$  meV el valor de la apertura del gap formado por la hibridación.

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la hibridación entre el HOMO del Pn y la resonancia de superficie del Cu(110) da lugar a un nuevo estado electrónico en la interfase molécula-substrato, a cuyo contenido orbital contribuyen ambos estados. Dependiendo de la región del espacio recíproco, este estado híbrido se comporta como la resonancia del Cu(110) (es decir, con dispersión tipo electrón libre), o con un carácter mucho más localizado (similar al HOMO del Pn), como es el caso de la región plana que se observa alrededor de los gaps. Este resultado es una prueba directa de la interacción intermolecular mediada por el substrato, en este caso descrita como la hibridación de los electrones pertenecientes al orbital molecular y los de la resonancia de superficie.

### 5.3. Discusión y conclusiones

Las imágenes STM tomadas sobre la superficie de Cu(110) con cantidades de Pn por debajo de la monocapa, junto con el estudio de la estructura electrónica de este sistema, nos proporcionan una imagen completa y consistente de la forma en que las moléculas se adsorben y de los mecanismos mediante los cuales se autoorganizan. La formación de hileras de Pn, con sus ejes longitudinales alineados y orientados en la dirección  $[1\bar{1}0]$  del substrato, se observa de forma reproducible tras la realización de numerosas preparaciones de la muestra, lo que pone en evidencia que esta forma de autoorganización representa una configuración estable. Debe existir pues una interacción intermolecular más fuerte a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$  que a lo largo de la dirección  $[001]$ . Esta interacción es más intensa que la de tipo *van der Waals*, que se espera sea mayor a lo largo de la dirección  $[001]$ , y que de ser la única en entrar en juego, produciría un ordenamiento en paralelo de las moléculas, que es la configuración de máxima coordinación (máximo número de vecinos).



La primera pista de la influencia decisiva que ejerce la estructura electrónica del sustrato, la da el hecho de que existe una transferencia de carga no despreciable de las moléculas a los estados de superficie del Cu(110), como hemos visto en detalle para el estado Shockley del punto  $\bar{Y}$  de simetría. Si esta transferencia fuera debida a un enlace local de la molécula con el sustrato, una posible consecuencia sería la aparición de dipolos en la interfase, cuya interacción generaría fuerzas de largo alcance. Sin embargo, los datos de fotoemisión revelan que los estados electrónicos de la superficie tienen un carácter en gran parte deslocalizado, que se manifiesta en una dispersión de tipo electrón libre. Este hecho descarta la idea del enlace local.

La naturaleza del enlace, así como de la interacción intermolecular queda más clara después de demostrarse la hibridación del estado de resonancia del Cu(110) con el orbital molecular HOMO del Pn. La resonancia observada alrededor del punto  $\bar{X}$  para la superficie limpia, se propaga a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}0]$ , sin dispersión en la dirección  $[001]$ , con lo que se puede hablar de un estado cuasi-unidimensional. Esta característica lo hace susceptible de hibridación con las moléculas de Pn. Por otra parte, los orbitales  $\pi$  del Pn poseen cierta facilidad para formar estados deslocalizados, como así se ha demostrado que sucede en la molécula sexifenil [67], muy parecida al pentaceno. Así pues, la formación de hileras de moléculas parece estar dirigida por la interacción con la resonancia de superficie, a través de la formación de un orbital híbrido. El estado Shockley del punto  $\bar{Y}$ , que se propaga en la dirección perpendicular a las hileras, al margen de recibir carga de las moléculas, no presenta signos de hibridación con los orbitales del Pn.

Todos estos resultados, obtenidos de la caracterización del sistema Pn/Cu(110) mediante las técnicas de STM, LEED y ARUPS, arrojan luz sobre la formación de orbitales moleculares deslocalizados, y demuestran que los electrones de los estados de superficie tienen un papel decisivo en la interacción intermolecular. Este mecanismo podría observarse también en otras interfases poliaceno/metal, y proporciona información sobre el proceso de formación de la estructura electrónica metal-molécula.

# CAPÍTULO 6

## Conclusiones generales

Esta memoria recoge el estudio experimental de dos interfaces. Por un lado, la superficie obtenida al evaporar media capa de Sn sobre Cu(001). Por otro, la adsorción de moléculas de pentaceno sobre la superficie de Cu(110). En ambos sistemas se ha analizado la importancia de la estructura electrónica en la formación de las superestructuras observadas, a partir del análisis de los estados electrónicos de superficie, para lo cual se ha empleado la técnica de espectroscopía de fotoemisión en ultravioleta resuelta en ángulo (ARUPS). Las técnicas de LEED y STM han servido para obtener la información estructural de estos sistemas. Además, mediante difracción de rayos X de superficie (SXRD) se ha realizado un estudio estructural exhaustivo del sistema Sn/Cu(001). Los resultados más importantes se resumen a continuación:

### 6.1. Sistema Sn/Cu(001)

#### *Estructura electrónica*

- La evaporación de Sn a temperatura ambiente sobre Cu(001) en el régimen de submonocapa, da lugar a la formación de cinco fases dependiendo del recubrimiento, cuatro de las cuales eran conocidas con anterioridad a este trabajo. La técnica de LEED ha servido para identificar la quinta.
- La fase correspondiente a 0.5 ML de recubrimiento, posee una superestructura con periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ . Hemos observado que esta fase experimenta una transición (identificada mediante LEED) al elevar la temperatura por encima de 360 K, a una fase con periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ .
- El estudio de la banda de valencia de esta superficie revela que la presencia de Sn induce un nuevo estado de superficie, cuya dispersión responde al modelo de electrón casi libre.



- La morfología de este estado de superficie es distinta a alta y baja temperatura. Aproximadamente un 15 % del contorno de Fermi del estado en la fase de alta temperatura, queda suprimido al pasar a la fase de baja temperatura, y esta desaparición se produce a lo largo de grandes porciones paralelas conectadas por un vector de encaje  $2k_F$ , que coincide muy precisamente con la periodicidad de la fase de baja temperatura.
- Como consecuencia de esto, se abre un gap en el nivel de Fermi, cuyo valor en la dirección  $\overline{\Gamma M}$  de simetría es 0.7 eV. La energía electrónica de superficie se ve así reducida, y la transición de fase tiene todas las características de las transiciones de tipo Peierls, en las que el estado fundamental se estabiliza por una onda de densidad de carga. Este sistema es uno de los más claros ejemplos de este tipo en un sistema 2D.
- El alto valor del gap que se abre en la fase de baja temperatura, nos dice que se trata de una CDW clasificada en el límite fuerte de la interacción electrón-fonón. La predicción de la teoría de campo medio para la temperatura crítica de la transición electrónica, es mucho mayor que la observada experimentalmente. Al estudiar la evolución del gap con la temperatura, observamos que esta transición ocurre sólo  $\sim 40$  K por encima de la temperatura de la transición estructural. Para entender este comportamiento, hemos de tener en cuenta que en este sistema, como en el caso del In/Cu(001), la longitud de correlación de la onda de densidad de carga  $\xi_{CDW}$  es bastante alta. Por ello, la longitud de correlación de red  $\xi_{red}$  (cuyo valor se hace menor que  $\xi_{CDW}$  a una temperatura muy poco por encima de la temperatura de la transición estructural), es la que en última instancia determina el momento en el que se pierde la coherencia de la CDW y desaparece el gap, haciendo que la temperatura crítica de la transición electrónica se produzca mucho antes de lo que le correspondería atendiendo sólo al alto valor del gap en la fase CDW.

### **Estructura atómica**

- Mediante la técnica de SXRD se ha estudiado detalladamente la dependencia con la temperatura de la reflexión  $(\frac{5}{6}, \frac{5}{6})$  en la transición estructural  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ \leftrightarrow (\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ , descrita anteriormente. La medida se ha realizado tanto subiendo como bajando la temperatura. Se ha observado que la estructura transita de forma continua y en ausencia de histéresis, en el límite de la resolución experimental. Estas características apuntan a una transición de fase de segundo orden.

- Asumiendo pues que la transición de fase es de segundo orden, extraemos el valor de los exponentes críticos mediante el ajuste de la reflexión afectada por la transición, a una curva teórica que describe el comportamiento de la dispersión crítica por los dominios de fase de la superficie. Los exponentes críticos obtenidos son compatibles con los correspondientes a la clase de universalidad de Ising 2D.
- Si nuestra superficie se pudiera describir mediante un hamiltoniano de tipo gas de red (*lattice gas model*), las reglas de Landau y de conmensurabilidad de Lifshitz, basadas en las restricciones de simetría del hamiltoniano superficial, predicen que esta transición de fase debe ser discontinua, lo cual contradice el comportamiento crítico observado. No obstante, el modelo de desorden propuesto para la fase de alta temperatura (indicado por el ajuste cristalográfico de los datos), no es compatible con el modelo de gas de red, y sería necesario describir la interacción en la interfase con un hamiltoniano adecuado para saber si la transición puede ser continua en el marco de la teoría de Landau.
- El ajuste del conjunto de factores de estructura medidos para la fase de baja temperatura, proporciona un modelo estructural en el que los átomos de Sn se encuentran en la última capa, coexistiendo con átomos de Cu. El modelo coincide en sus principales características con el propuesto en trabajos anteriores usando otras técnicas. La periodicidad  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  surge de la eliminación de uno de cada tres átomos de Cu de la superficie, que produce el emparejamiento de dos de cada tres átomos de Sn, el tercero de los cuales posee una elevación superior a los otros dos.
- Como resultado de ajustar la fase de alta temperatura, concluimos que la fase  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  se debe describir como desordenada, y que está caracterizada por una oscilación incoherente de los átomos de Sn en la dirección vertical y la aparición y desaparición de átomos de Cu en los sitios de adsorción alrededor de cada átomo de Sn. Estimamos que la cantidad de Cu de la última capa que está involucrado en este proceso, es un 14 % mayor que la existente inicialmente en la fase de baja temperatura, aunque no se puede saber directamente cuáles son los mecanismos por los cuales se lleva a cabo esta difusión de átomos de Cu.
- El método de optimización usado para estos ajustes es un tipo de algoritmo genético llamado Evolución Diferencial, diferente de los algoritmos tradicionalmente usados para extraer información cristalográfica a partir de datos de SXRD. El algoritmo ha demostrado ser una herramienta prometedora en la resolución de problemas de este tipo. La mayor parte de la información se extrae usando el



conjunto total de datos experimentales al mismo tiempo, y el método funciona correctamente, a pesar del tamaño de la celda unidad y de la gran cantidad de parámetros ajustables usados en este trabajo.

- Las imágenes STM son compatibles con los modelos estructurales optimizados en el análisis cristalográfico. Para la fase de baja temperatura, si bien las protuberancias observadas en STM corresponden con los átomos de Sn del modelo estructural, no es posible confirmar la ausencia de una de cada tres filas de Cu en la última capa, que es una característica fuertemente determinada por el análisis cristalográfico. La difusión de Cu propuesta para la fase de alta temperatura, responsable del comportamiento desordenado de esta fase, hace que se pierda el orden a largo alcance, y el desorden se produce a una velocidad tal que el STM sólo es capaz de registrar el promedio temporal. Consecuentemente, la celda unidad observada es cuadrada, correspondiente a una periodicidad  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ .

## 6.2. Sistema Pn/Cu(110)

- Al evaporar a temperatura ambiente cantidades de pentaceno por debajo de la monocapa en una superficie de Cu(110), se forman hileras de Pn, con sus ejes longitudinales alineados y orientados en la dirección  $[1\bar{1}0]$  del substrato, según se observa en las imágenes STM. La alta movilidad de estas moléculas impide la observación aislada de las mismas dentro de la hilera, y sólo son distinguibles cuando el recubrimiento es suficiente para formar una capa compacta.
- Es sabido que estas moléculas no pueden formar enlaces por puente de hidrógeno, y la principal interacción entre ellas es de tipo *van der Waals*. Sobre la superficie metálica, las moléculas prefieren alinear sus ejes longitudinales, en lugar de acoplarse en paralelo (configuración de máxima coordinación, que se daría si predominara la interacción *van der Waals*). El substrato debe ejercer pues una influencia notable en la organización molecular.
- El estudio mediante ARUPS de la estructura electrónica de la superficie con una capa de moléculas, revela que existe una transferencia de carga de las moléculas al estado de superficie Shockley del punto  $\bar{Y}$  de simetría del Cu(110). Estimamos que a este estado de superficie se transfieren 0.11 electrones por cada molécula adsorbida. Este resultado confirma que la primera capa de moléculas está quimisorbida, algo que ya se había sugerido previamente en estudios de este sistema mediante otras técnicas.

- Al estudiar la banda de valencia en la dirección  $\overline{\Gamma X}$ , observamos en la superficie limpia una resonancia de superficie cerca del punto  $\overline{X}$ . Este estado no había sido observado experimentalmente con anterioridad. Posee dispersión parabólica en la dirección  $\overline{\Gamma X}$  y prácticamente no dispersa en la dirección perpendicular, es decir, el estado *viaja* a lo largo de las filas de átomos de Cu adyacentes, en la superficie de Cu(110).
- La adsorción de una capa de moléculas de Pn produce grandes modificaciones sobre esta resonancia, según se observa en las medidas de fotoemisión a lo largo de la dirección  $\overline{\Gamma X}$  (longitudinal a las hileras de moléculas). La resonancia de superficie no sólo se observa repetida con la periodicidad de las moléculas en esta dirección, sino que aparece hibridada con el orbital HOMO de la molécula de Pn. El sustrato de Cu(110) interviene así de forma decisiva en la interacción intermolecular, que queda explicada por la formación de un estado electrónico mixto entre la resonancia de la superficie limpia y el orbital HOMO de la molécula.





# Bibliografía

- [1] AEBI, P.; OSTERWALDER, J.; FASEL, R.; NAUMOVIC, D. y SCHLAPBACH, L.:  
«Fermi surface mapping with photoelectrons at UV energies».  
*Surface science*, 1994, **307309(1-3)**, pp. 917–921.
- [2] AMPLE, F. y JOACHIM, C.:  
«A semi-empirical study of polyacene molecules adsorbed on a Cu(110) surface».  
*Surface science*, 2006, **600(16)**, pp. 3243–3251.
- [3] ANDERSON, J. y LAPEYRE, G.J.:  
«Chemisorption-Induced Surface Umklapp Processes in Angle-Resolved Synchrotron  
Photoemission from W(001)».  
*Physical Review Letters*, 1976, **36**, p. 376.
- [4] ARGILE, C. y RHEAD, G.E.:  
«Growth of Metal Monolayers and Ultrathin Films on Copper: Simple and Bimetallic  
Layers of Lead and Tin».  
*Thin Solid Films*, 1982, **87(3)**, pp. 265–275.
- [5] ARGILE, C. y RHEAD, G.E.:  
«Surface Alloy Formation in Ultrathin Layers and Bimetallic Double Monolayers: Tin  
and Lead on Copper(100) and Copper(111)».  
*Surface Science*, 1983, **135(1)**, pp. 18–34.
- [6] ARUGA, T.:  
«Charge-density waves on metal surfaces».  
*Journal of Physics, Condensed Matter*, 2002, **14(35)**, pp. 8393–8414.
- [7] ARUGA, T.:  
«Surface Peierls transition on Cu(001) covered with heavier p-block metals».  
*Surface Science Reports*, 2006, **61(6)**, pp. 283–302.
- [8] ASHCROFT, N.W. y MERMIN, N.D.:



*Solid State Physics.*

W.B. Saunders Company, 1976.

- [9] BAI, C.:  
*Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications.*  
Springer, 2000.
- [10] BARLOW, S.M. y RAVAL, R.:  
«Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality».  
*Surface Science Reports*, 2003, **50(6-8)**, pp. 201–341.
- [11] BERLUNG, C.N. y SPICER, W.E.:  
«Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment».  
*Physical Review*, 1964, **136**, p. A1044.
- [12] BERLUNG, C.N. y SPICER, W.E.:  
«Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory».  
*Physical Review*, 1964, **136**, p. A1030.
- [13] BERTEL, E.:  
«Symmetry of surface states».  
*Physical Review B*, 1994, **50(7)**, pp. 4925–4928.
- [14] BERTEL, E. y MEMMEL, N.:  
«Promoters, poisons and surfactants: Electronic effects of surface doping on metals».  
*Applied Physics A*, 1996, **63(6)**, pp. 523–531.
- [15] BINNS, C.; BARTHES-LABROUSSE, M.G. y NORRIS, C.:  
«Charge Density Waves in Quasi-One-Dimensional Thallium Overlayers».  
*Journal of Physics C*, 1984, **17(8)**, pp. 1465–1472.
- [16] BINNS, C. y NORRIS, C.:  
«High-Resolution Photoemission Study of Peierls Instability in Thallium Chains on Copper(100)».  
*Journal of Physics, Condensed Matter*, 1991, **3(28)**, pp. 5425–5436.
- [17] BROSS, H. y KAUZMANN, M.:  
«Electronic structure, surface states, surface energy, and work function of the Cu(100) surface».  
*Physical Review B*, 1995, **51(23)**, pp. 17135–17150.
- [18] BROWN, M.G.; WALKER, M.; MCCONVILLE, C.F.; NOAKES, T.C.Q.; BAILEY, P. y DRAXLER, M.:

- «Determination of the  $\text{Cu}\{100\}$ - $p(3\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ -Sn Structure using Medium Energy Ion Scattering».  
Presentación poster en ECOSS24 Paris.
- [19] CAMPBELL, R.B.; ROBERTSON, J.M. y TROTTER, J.:  
«The crystal and molecular structure of pentacene».  
*Acta Crystallographica*, 1961, **14(7)**, pp. 705–711.
- [20] CARLSSON, A.; HELLSING, B.; LINDGREN, S.Å. y WALLDÉN, L.:  
«High-resolution photoemission from a tunable quantum well: Cu(111)/Na».  
*Physical Review B*, 1997, **56(3)**, pp. 1593–1600.
- [21] CARPINELLI, J.M.; WEITERING, H.H.; BARTKOWIAK, M.; STUMPF, R. y PLUMMER, E.W.:  
«Surface Charge Ordering Transition:  $\alpha$  Phase of Sn/Ge (111)».  
*Physical Review Letters*, 1997, **79(15)**, pp. 2859–2862.
- [22] CARPINELLI, J.M.; WEITERING, H.H.; PLUMMER, E.W. y STUMPF, R.:  
«Direct observation of a surface charge density wave».  
*Nature*, 1996, **381(6581)**, pp. 398–400.
- [23] CHALLA, M.S.S.; LANDAU, D.P. y BINDER, K.:  
«Finite-size effects at temperature-driven first-order transitions».  
*Physical Review B*, 1986, **34(3)**, pp. 1841–1852.
- [24] CHEN, Q.; MCDOWALL, A.J. y RICHARDSON, N.V.:  
«Ordered structures of tetracene and pentacene on Cu(110) surfaces».  
*Langmuir*, 2003, **19(24)**, pp. 10164–10171.
- [25] CHEN, X.L.; LOVINGER, A.J.; BAO, Z. y SAPJETA, J.:  
«Morphological and transistor studies of organic molecular semiconductors with anisotropic electrical characteristics».  
*Chemistry of materials*, 2001, **13(4)**, pp. 1341–1348.
- [26] COMES, R.; RENKER, B.; PINTSCHOVIVUS, L.; CURRAT, R.; GLASER, W. y SCHEIBER, G.:  
«Inelastic Neutron Scattering Study of  $2k_F$  Instability in  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$  (KCP)».  
*Physica Status Solidi B*, 1975, **71**, pp. 171–178.
- [27] CORTONA, P. y SAPET, C.:  
«Semi-empirical LCAO analysis of the surface states of Cu: The (110) surface».  
*Surface science*, 2003, **532**, pp. 19–24.



- [28] COURTHS, R. y HÜFNER, S.:  
«Photoemission Experiments of Copper».  
*Physics Reports*, 1984, **112**, pp. 53–171.
- [29] DEBYE, P.:  
«Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung».  
*Annalen der Physik*, 1914, **43**, p. 49.
- [30] DE WIJS, G.A.; MATTHEUS, C.C.; DE GROOT, R.A. y PALSTRA, T.T.M.:  
«Anisotropy of the mobility of pentacene from frustration».  
*Synthetic metals*, 2003, **139(1)**, pp. 109–114.
- [31] DIMITRAKOPOULOS, C.D. y MALENFANT, P.R.L.:  
«Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics».  
*Advanced Materials*, 2002, **14(2)**, p. 99.
- [32] DIMITRAKOPOULOS, C.D.; PURUSHOTHAMAN, S.; KYMISSIS, J.; CALLEGARI, A. y SHAW, J.M.:  
«Low-Voltage Organic Transistors on Plastic Comprising High-Dielectric Constant Gate Insulators».  
*Science*, 1999, **283(5403)**, pp. 822–824.
- [33] DOMANY, E.; SCHICK, M. y WALKER, J.S.:  
«Classification of Order-Disorder Transitions in Common Adsorbed Systems: Realization of the Four-State Potts Model».  
*Physical Review Letters*, 1977, **38(20)**, pp. 1148–1151.
- [34] DOMANY, E.; SCHICK, M.; WALKER, J.S. y GRIFFITHS, R.B.:  
«Classification of continuous order-disorder transitions in adsorbed monolayers».  
*Physical Review B*, 1978, **18(5)**, pp. 2209–2217.
- [35] DUTTA, P. y SINHA, S.K.:  
«Analytic Form for the Static Structure Factor for a Finite Two-Dimensional Harmonic Lattice».  
*Physical Review Letters*, 1981, **47(1)**, pp. 50–53.
- [36] EINSTEIN, A.:  
«Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt».  
*Annalen der Physik*, 1905, **17**, p. 132.
- [37] FEIDENHANS'L, R.:  
«Surface Structure Determination by X-Ray Diffraction».  
*Surface Science Reports*, 1989, **10**, pp. 105–188.

- [38] FISHER, M.E. y BERKER, A.N.:  
«Scaling for first-order phase transitions in thermodynamic and finite systems».  
*Physical Review B*, 1982, **26(5)**, pp. 2507–2513.
- [39] FORSTER, F.; NICOLAY, G.; REINERT, F.; EHM, D.; SCHMIDT, S. y HÜFNER, S.:  
«Surface and interface states on adsorbate covered noble metal surfaces».  
*Surface science*, 2003, **532**, pp. 160–165.
- [40] FOURNEL, A.; SORBIER, J.P.; KONCZYKOWSKI, M. y MONCEAU, P.:  
«Measurement of the Charge-Density-Wave Gap of NbSe<sub>3</sub> from Tunnel-Junction Spectra».  
*Physical Review Letters*, 1986, **57(17)**, pp. 2199–2202.
- [41] FRÖHLICH, H.:  
«On the Theory of Superconductivity: The One-Dimensional Case ».  
*Proceeding Royal Society London Series A*, 1954, **223(1154)**, pp. 296–305.
- [42] GAO, X.; ZHOU, Y.; WU, S. y WANG, D.:  
«First-principles identification of quasi-two-dimensional Fermi surface nesting on a metallic c(2× 2)-In/Cu(001) surface».  
*Physical Review B*, 2002, **66(7)**, p. 73405.
- [43] GRIMVALL, G.:  
*The Electron-Phonon Interaction in Metals*.  
volumen 16, 1981.
- [44] GRÜNER, G.:  
*Density Waves in Solids*.  
Frontiers in Physics. Addison-Wesley, 1994.
- [45] GUAINO, P.; CARTY, D.; HUGHES, G.; McDONALD, O. y CAFOLLA, A.A.:  
«Long-range order in a multilayer organic film templated by a molecular-induced surface reconstruction: Pentacene on Au(110)».  
*Applied Physics Letters*, 2004, **85**, p. 2777.
- [46] HANSSON, G.V. y UHRBERG, R.I.G.:  
«Photoelectron Spectroscopy of Surface States on Semiconductor Surfaces».  
*Surface Science Reports*, 1988, **9**, pp. 197–292.
- [47] HATTA, S.; OKUYAMA, H.; ARUGA, T. y SAKATA, O.:  
«Order-disorder transition in the surface charge-density-wave phase of Cu(001)-c (4× 4)-In».  
*Physical Review B*, 2005, **72(8)**, p. 81406.



- [48] HATTA, S.; OKUYAMA, H.; NISHIJIMA, M. y ARUGA, T.:  
«Temperature dependence of the charge-density-wave energy gap on In/Cu(001)».  
*Physical Review B*, 2005, **71(4)**, p. 41401.
- [49] HATTA, S.; WALKER, C.J.; SAKATA, O.; OKUYAMA, H. y ARUGA, T.:  
«Structure Analysis of Cu(001)–c(4×4)–In by Surface X-ray Diffraction».  
*Surface Science*, 2004, **565**, pp. 144–150.
- [50] HEIMANN, P.; HERMANSON, J.; MIOSGA, H. y NEDDERMEYER, H.:  
«Photoemission Observation of a New Surface State Band on Cu(110)».  
*Surface Science*, 1979, **85(2)**, pp. 263–268.
- [51] HENRY, N.F.M. y LONSDALE, K.:  
*International Tables for X-Ray Crystallography*.  
volumen I-IV.  
Kynoch Press, Birmingham, 1965.
- [52] HERMANN, K. y VAN HOVE, M.A.:  
«LEEDpat2».  
Programa descargable gratuitamente.  
U.R.L.: <http://w3.rz-berlin.mpg.de/hermann/LEEDpat/index.html>.
- [53] HIMPSEL, F.J.:  
«Angle-Resolved Measurements of the Photoemission of Electrons in the Study of Solids».  
*Advances in Physics*, 1983, **32**, pp. 1–51.
- [54] HOLLAND, J.H.:  
*Adaptation in Natural and Artificial Systems, an Introductory Analysis with Application to Biology, Control and Artificial Intelligence*.  
The University of Michigan Press, Ann Arbor, MI, 1975.
- [55] HORCAS, I.; FERNÁNDEZ, R.; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J.M.; COLCHERO, J.; GÓMEZ-HERRERO, J. y BARÓ, A.M.:  
«WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology».  
*Review of Scientific Instruments*, 2007, **78**, p. 013705.
- [56] HULPKE, E. y LUDECKE, J.:  
«Vibrational Properties of the Clean W (110) Surface and of Different Hydrogen Adsorbate Phases Studied by Helium Atom Scattering».  
*Surface Science*, 1991, **272(1)**, pp. 289–293.
- [57] HULPKE, E. y LÜDECKE, J.:

- «Hydrogen-induced phonon anomaly on the W (110) surface».  
*Physical Review Letters*, 1992, **68(18)**, pp. 2846–2849.
- [58] HUMBLLOT, V.; BARLOW, S.M. y RAVAL, R.:  
«Two-dimensional organisational chirality through supramolecular assembly of molecules at metal surfaces».  
*Progress in Surface Science*, 2004, **76(1)**, pp. 1–19.
- [59] HUMMER, K. y AMBROSCH-DRAXL, C.:  
«Electronic properties of oligoacenes from first principles».  
*Physical Review B*, 2005, **72(20)**, p. 205205.
- [60] JAMES, R.W.:  
*The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*.  
Cornell Univ. Press, 1955.
- [61] JOCO, V.:  
*Electronic structure of bulk and low dimensional systems analyzed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*.  
Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- [62] JOCO, V.; MIKUSZEIT, N.; MARTÍNEZ-BLANCO, J. y MICHEL, E.G.:  
«Efficient electronic structure calculations based on a tight binding model and applications to Angle Resolved Photoemission Spectroscopy».  
En preparación.
- [63] JURCHESCU, O.D.; BAAS, J. y PALSTRA, T.T.M.:  
«Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene».  
*Applied physics letters*, 2004, **84(16)**, pp. 3061–3063.
- [64] KANE, E.O.:  
«Implications of Crystal Momentum Conservation in Photoelectric Emission for Band-Structure Measurements».  
*Physical Review Letters*, 1964, **12**, p. 97.
- [65] KEVAN, S.D.:  
«Observation of a new surface state on Cu(001)».  
*Physical Review B*, 1983, **28(4)**, pp. 2268–2270.
- [66] KOHN, W.:  
«Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal».  
*Physical Review Letters*, 1959, **2(9)**, pp. 393–394.



- [67] KOLLER, G.; BERKEBILE, S.; OEHZELT, M.; PUSCHNIG, P.; AMBROSCH-DRAXL, C.; NETZER, F.P. y RAMSEY, M.G.:  
«Intra-and Intermolecular Band Dispersion in an Organic Crystal».  
*Science*, 2007, **317(5836)**, p. 351.
- [68] KRÖGER, J.; LEHWALD, S. y IBACH, H.:  
«EELS study of the clean and hydrogen-covered Mo(110) surface».  
*Physical Review B*, 1997, **55(16)**, pp. 10895–10904.
- [69] LAGOUTE, J.; KANISAWA, K. y FÖLSCH, S.:  
«Manipulation and adsorption-site mapping of single pentacene molecules on Cu(111)».  
*Physical Review B*, 2004, **70(24)**, p. 245415.
- [70] LANDAU, L.D. y LISHITZ, E.M.:  
*Statistical Physics*.  
volumen 5 de *Course of Theoretical Physics*.  
Pergamon Press, 1958.
- [71] LEE, K. y YU, J.:  
«Ab initio study of pentacene on Au(001) surface».  
*Surface Science*, 2005, **589**, pp. 8–18.
- [72] LIN, Y.Y.; GUNDLACH, D.J.; NELSON, S.F. y JACKSON, T.N.:  
«Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics».  
*Electron Device Letters*, 1997, **18(12)**, pp. 606–608.
- [73] LINDROOS, M. y BANSIL, A.:  
«A Novel Direct Method of Fermi Surface Determination Using Constant Initial Energy Angle-Scanned Photoemission Spectroscopy».  
*Physical Review Letters*, 1996, **77(14)**, pp. 2985–2988.
- [74] LUKAS, S.; SÖHNCHEN, S.; WITTE, G. y WÖLL, C.:  
«Epitaxial growth of pentacene films on metal surfaces».  
*ChemPhysChem*, 2004, **5(2)**, pp. 266–270.
- [75] LUKAS, S.; WITTE, G. y WÖLL, C.:  
«Novel Mechanism for Molecular Self-Assembly on Metal Substrates: Unidirectional Rows of Pentacene on Cu(110) Produced by a Substrate-Mediated Repulsion».  
*Physical Review Letters*, 2001, **88(2)**, p. 28301.
- [76] MARTÍNEZ-BLANCO, J.; JOCO, V.; ASCOLANI, H.; TEJEDA, A.; QUIRÓS, C.; PANACCIONE, G.; BALASUBRAMANIAN, T.; SEGOVIA, P. y MICHEL, E.G.:  
«Fermi surface gapping and nesting in the surface phase transition of Sn/Cu(100)».  
*Physical Review B*, 2005, **72(4)**, p. 041401(R).

- [77] MARTÍNEZ-BLANCO, J.; JOCO, V.; PANACCIONE, G.; SEGOVIA, P. y MICHEL, E.G.:  
«Electronic structure and Fermi surface of Sn/Cu(001)- $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°».  
En preparación.
- [78] MARTÍNEZ-BLANCO, J.; JOCO, V.; QUIRÓS, C.; SEGOVIA, P. y MICHEL, E.G.:  
«Structure analysis of Sn/Cu(001) by surface X-ray diffraction: low and high temperature phases».  
En preparación.
- [79] MARTÍNEZ-BLANCO, J.; JOCO, V.; SAYAGO, D.I.; WALCZAK, L.; RUIZ-OSÉS, M.; VORBORNİK, I.; SEGOVIA, P. y MICHEL, E.G.:  
«Molecular self-assembly driven by surface state hybridization», 2007.  
Enviado a Physical Review Letters.
- [80] MARTÍNEZ-BLANCO, J.; JOCO, V.; SEGOVIA, P.; BALASUBRAMANIAN, T. y MICHEL, E.G.:  
«Surface phase diagram and temperature induced phase transitions of Sn/Cu(100)».  
*Applied Surface Science*, 2006, **252**, pp. 5331–5334.
- [81] MATZDORF, R.:  
«Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy—Some case studies on noble-metal surfaces».  
*Surface Science Reports*, 1998, **30(4)**, pp. 153–206.
- [82] McDONALD, O.; CAFOLLA, AA; LI, Z. y HUGHES, G.:  
«Synchrotron photoemission studies of pentacene films on Cu(110)».  
*Surface Science*, 2006, **600(9)**, pp. 1909–1916.
- [83] MCDUGALL, B.A.; BALASUBRAMANIAN, T. y JENSEN, E.:  
«Phonon contribution to quasiparticle lifetimes in Cu measured by angle-resolved photoemission».  
*Physical Review B*, 1995, **51(19)**, pp. 13891–13894.
- [84] McLOUGHLIN, E.; A.A., CAFOLLA; E., ALSHAMAILEH y C.J., BARNES:  
«A re-interpretation of the Cu{100}/Sn surface phase diagram».  
*Surface Science*, 2001, **482-485**, pp. 1431–1439.
- [85] McMILLAN, W.L.:  
«Microscopic model of charge-density waves in 2H-TaSe<sub>2</sub>».  
*Physical Review B*, 1977, **16(2)**, pp. 643–650.
- [86] MEYER ZU HERINGDORF, F.J.; REUTER, MC y TROMP, RM:  
«Growth dynamics of pentacene thin films».  
*Nature*, 2001, **412(6846)**, pp. 517–520.



- [87] MITSUI, T.; HONGO, S. y URANO, T.:  
«LEED structure analysis of Sb adsorbed Si(001) surface».  
*Surface Science*, 2001, **482(485)**, pp. 1451–1456.
- [88] NAKAGAWA, T.; BOISHIN, G.I.; FUJIOKA, H.; YEOM, H.W.; MATSUDA, I.; TAKAGI, N.; NISHIJIMA, M. y ARUGA, T.:  
«Fermi Surface Nesting and Structural Transition on a Metal Surface: In/Cu (001)».  
*Physical Review Letters*, 2001, **86(5)**, pp. 854–857.
- [89] NAKAGAWA, T.; MITSUSHIMA, S.; OKUYAMA, H.; NISHIJIMA, M. y ARUGA, T.:  
«Evolution of geometric and electronic structure in ultrathin In films on Cu (001)».  
*Physical Review B*, 2002, **66(8)**, p. 85402.
- [90] NAKAGAWA, T.; OKUYAMA, H.; NISHIJIMA, M.; ARUGA, T.; YEOM, H.W.; ROTENBERG, E.; KRENZER, B. y KEVAN, S.D.:  
«Dual nature of a charge-density-wave transition on In/Cu(001)».  
*Physical Review B*, 2003, **67(24)**, p. 241401.
- [91] NAKAGAWA, T.; YEOM, H.W.; ROTENBERG, E.; KRENZER, B.; KEVAN, S.D.; OKUYAMA, H.; NISHIJIMA, M. y ARUGA, T.:  
«Long-period surface structure stabilized by Fermi surface nesting: Cu(001)-( $\sqrt{20} \times \sqrt{20}$ )R26.6°-In».  
*Physical Review B*, 2006, **73(7)**, p. 75407.
- [92] NARA, Y.; YAJI, K.; IIMORI, T.; NAKATSUJI, K. y KOMORI, F.:  
«STM observation of surface phases of Sn/Cu(001)».  
*Surface Science* (2007), doi: 10.1016/j.susc.2007.04.171.
- [93] NELSON, A.:  
«Co-refinement of multiple contrast neutron / X-ray reflectivity data using MOTOFIT».  
*Journal of Applied Crystallography*, 2006, **39**, pp. 273–276.
- [94] NICOARA, N.; ROMÁN, E.; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J.M.; MARTÍN-GAGO, J.A. y MÉNDEZ, J.:  
«Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(111) interface».  
*Organic Electronics*, 2006, **7(5)**, pp. 287–294.
- [95] OVERHAUSER, A.W.:  
«Spin Density Waves in an Electron Gas».  
*Physical Review*, 1962, **128**, pp. 1437–1457.

- [96] OVERHAUSER, A.W.:  
«Exchange and Correlation Instabilities of Simple Metals».  
*Physical Review*, 1968, **167**, pp. 691–698.
- [97] PATTERSON, A.L.:  
«A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals».  
*Physical Review*, 1934, **46**, p. 372.
- [98] PEIERLS, R.E.:  
*Quantum Theory of Solids*.  
Clarendon Press, 1955.
- [99] PERSSON, B.N.J.:  
«Ordered Structures and Phase Transitions in Adsorbed Layers».  
*Surface Science Reports*, 1992, **15(1)**, pp. 1–135.
- [100] PLUMMER, E.W. y EBERHARDT, W.:  
«Angle-Resolved Photoemission as a Tool for the Study of Surfaces».  
*Advances in Chemical Physics*, 1982, **49**, p. 533.
- [101] PUSSI, K.; ALSHAMAILEH, E.; MCLOUGHLIN, E.; CAFOLLA, A.A. y LINDROOS, M.:  
«Determination of the structure of Cu{100}-p( $3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R45°-Sn by dynamical LEED».  
*Surface Science*, 2004, **549**, pp. 24–30.
- [102] REDINGER, J.; WEINBERGER, P.; ERSCHBAUMER, H.; PODLOUCKY, R.; FU, C.L. y FREEMAN, A.J.:  
«Inverse-photoemission spectra and electronic structure of the Cu(110) surface».  
*Physical Review B*, 1991, **44(15)**, pp. 8288–8293.
- [103] REID, R.J.:  
«Leed studies on the low index faces of copper».  
*Surface Science*, 1972, **29**, p. 623.
- [104] REPP, J.; MORESCO, F.; MEYER, G.; RIEDER, K.H.; HYLDGAARD, P. y PERSSON, M.:  
«Substrate Mediated Long-Range Oscillatory Interaction between Adatoms: Cu/Cu(111)».  
*Physical Review Letters*, 2000, **85(14)**, pp. 2981–2984.
- [105] RHEAD, G.E.; ARGILE, C. y BARTHES, M.G.:  
«Quantitative Auger Electron Spectroscopy of Metal Monolayers on Metals».  
*Surface and Interface Analysis*, 1981, **3(4)**, p. 165.



- [106] ROBINSON, I.K.:  
«Direct Determination of the Au(110) Reconstructed Surface by X-Ray Diffraction».  
*Physical Review Letters*, 1983, **50**, p. 1145.
- [107] ROBINSON, I.K.:  
«Crystal Truncation Rods and Surface Roughness».  
*Physical Review B*, 1986, **33**, p. 3830.
- [108] ROBINSON, I.K.:  
*Surface Crystallography*.  
volumen 3, 1991.
- [109] ROELOFS, L.D.; KORTAN, A.R.; EINSTEIN, T.L. y PARK, R.L.:  
«Critical Exponents of a Four-State Potts Chemisorbed Overlayer:  $p(2 \times 2)$  Oxygen on Ni(111)».  
*Physical Review Letters*, 1981, **46(22)**, pp. 1465–1468.
- [110] ROSEI, F.; SCHUNACK, M.; NAITOH, Y.; JIANG, P.; GOURDON, A.; LEAGSAARD, E.;  
STENSGAARD, I.; JOACHIM, C. y BESENBACHER, F.:  
«Properties of large organic molecules on metal surfaces».  
*Progress in Surface Science*, 2003, **71**, pp. 95–146.
- [111] ROTTMAN, C.:  
«Symmetry classification of continuous phase transitions in two dimensions».  
*Physical Review B*, 1981, **24(3)**, pp. 1482–1492.
- [112] SCHICK, M.:  
«The Classification of Order–Disorder Transitions on Surfaces».  
*Progress in Surface Science*, 1981, **11(4)**, pp. 245–292.
- [113] SCHULTZ, T.M.:  
*2 and 3 Dimensional Systems Studied Using X-Ray Crystallographic Techniques*.  
Tesis doctoral, Aarhus University, Aarhus, Denmark, 1998.
- [114] SHOCKLEY, W.:  
«On the Surface States Associated with a Periodic Potential».  
*Physical Review*, 1939, **56**, p. 317.
- [115] SÖHNCHEN, S.; LUKAS, S. y WITTE, G.:  
«Epitaxial growth of pentacene films on Cu(110)».  
*The Journal of Chemical Physics*, 2004, **121**, p. 525.
- [116] STORN, R. y PRICE, K.V.:

- «Differential Evolution - a Simple and Efficient Scheme for Global Optimization over Continuous Spaces».
- Informe técnico TR-95-012*, ICSI, 1995.  
(URL: <ftp://ftp.icsi.berkeley.edu/pub/techreports/1995/tr-95-012.pdf>).
- [117] STRAUBE, P.; PFORTE, F.; MICHALKE, T.; BERGE, K.; GERLACH, A. y GOLDMANN, A.:  
«Photoemission study of the surface state at  $\bar{Y}$  on Cu (110): Band structure, electron dynamics, and surface optical properties».
- Physical Review B*, 2000, **61(20)**, pp. 14072–14077.
- [118] TAMM, I.E.:  
«Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen (On a possible type of electron binding at crystal surfaces)».
- Physik. Zeits. Sowjetunion*, 1932, **1**, p. 733.
- [119] THAYER, G.E.; SADOWSKI, J.T.; MEYER ZU HERINGDORF, F.; SAKURAI, T. y TROMP, R.M.:  
«Role of Surface Electronic Structure in Thin Film Molecular Ordering».
- Physical Review Letters*, 2005, **95(25)**, p. 256106.
- [120] THIRY, P.:  
*La photoémission angulaire dans les solides: structure électronique de volume et de surface du cuivre*.
- Tesis doctoral, Université Pierre et Marie Curie, 1981.
- [121] TOSATTI, E.:  
«Surface States, Surface Metal–Insulator, and Surface Insulator–Metal Transitions».
- En: E. Bertel y M. Donath (Eds.), *Electronic Surface and Interface States on Metallic Systems*, pp. 67–89, 1994.
- [122] VAN HOVE, M.A. y DÖLL, R.:  
«Global optimization in LEED structure determination using genetic algorithms».
- Surface Science*, 1996, **355(1)**, pp. 393–398.
- [123] VARMA, C.M. y SIMONS, A.L.:  
«Strong-Coupling Theory of Charge-Density-Wave Transitions».
- Physical Review Letters*, 1983, **51(2)**, pp. 138–141.
- [124] VLIEG, E.:  
«Integrated Intensities Using a Six-Circle Surface X-Ray Diffractometer».
- Journal of Applied Crystallography*, 1997, **30**, pp. 532–543.



- [125] VLIEG, E.:  
«ROD: A program for Surface X-Ray Crystallography».  
*Journal of Applied Crystallography*, 2000, **33**, pp. 401–405.
- [126] WALLER, I.:  
«Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen».  
*Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1923, **17(1)**, pp. 398–408.
- [127] WARREN, B.E.:  
*X-Ray Diffraction*.  
Addison-Wesley, Reading, MA, 1969.
- [128] WEITERING, H.H.; CARPINELLI, J.M.; MELECHKO, A.V.; ZHANG, J.; BARTKOWIAK, M. y PLUMMER, E.W.:  
«Defect-Mediated Condensation of a Charge Density Wave».  
*Science*, 1999, **285(5436)**, pp. 2107–2110.
- [129] WESTPHAL, D. y GOLDMANN, A.:  
«Adsorbate-Induced Umklapp Processes in Photoemission from Cl on Cu».  
*Surface Science*, 1983, **126**, p. 253.
- [130] WHITESIDES, G.M. y GRZYBOWSKI, B.:  
«Self-assembly at all scales.»  
*Science*, 2002, **295(5564)**, pp. 2418–2421.
- [131] WORMINGTON, M.; PANACCIONE, C.; MATNEY, K. M. y BOWEN, D.K.:  
«Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms».  
*Philosophical Transactions Royal Society London Series A-mathematical Phys. Engineering Sciences*, 1999, **357(1761)**, pp. 2827–2848.
- [132] YEOM, H.W.; TAKEDA, S.; ROTENBERG, E.; MATSUDA, I.; HORIKOSHI, K.; SCHAEFER, J.; LEE, C.M.; KEVAN, S.D.; OHTA, T.; NAGAO, T. y HASEGAWA, S.:  
«Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface».  
*Physical Review Letters*, 1999, **82(24)**, pp. 4898–4901.
- [133] ZANGWILL, A.:  
*Physics at Surfaces*.  
Cambridge University Press, New York, 1998.

# Publicaciones

1. Fermi surface gapping and nesting in the surface phase transition of Sn/Cu(100),  
**J. Martínez-Blanco**, V. Joco, H. Ascolani, A. Tejada, C. Quirós, G. Panaccione, T. Balasubramanian, P. Segovia y E.G. Michel.  
Physical Review B **72** (2005) 041401(R).
2. Electronic structure of  $C_{60}$  on Au(887),  
F. Schiller, M. Ruiz-Osés, J.E. Ortega, P. Segovia, **J. Martínez-Blanco**, B.P. Doyle, V. Pérez-Dieste, J. Lobo, N. Néel, R. Berndt y J. Kröger,  
The Journal Of Chemical Physics **125** (2006) 144719.
3. Surface phase transition and electronic structure of  $c(5\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Pb/Cu(100),  
V. Joco, **J. Martínez-Blanco**, P. Segovia, T. Balasubramanian, J. Fujii y E.G. Michel.  
Surface Science **600** (2006) 3851-3855.
4. Surface phase diagram and temperature induced phase transitions of Sn/Cu(100),  
**J. Martínez-Blanco**, V. Joco, P. Segovia, T. Balasubramanian y E.G. Michel.  
Applied Surface Science **252** (2006) 5331-5334.
5. Molecular self-assembly driven by surface state hybridization,  
**J. Martínez-Blanco**, V. Joco, D.I. Sayago, L. Walczak, M. Ruiz-Osés, I. Vobornik, P. Segovia y E.G. Michel.  
*Enviado a Physical Review Letters.*
6. Efficient electronic structure calculations based on a tight binding model and applications to Angle Resolved Photoemission Spectroscopy,  
V. Joco, N. Mikuszeit, **J. Martínez-Blanco** y E.G. Michel.  
*En preparación.*

7. Structure analysis of Sn/Cu(001) by surface X-ray diffraction: low and high temperature phases,

**J. Martínez-Blanco**, V. Joco, C. Quirós, P. Segovia y E.G. Michel.

*En preparación.*

8. Electronic structure and Fermi surface of Sn/Cu(001)- $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  R45°,

**J. Martínez-Blanco**, V. Joco, G. Panaccione, P. Segovia y E.G. Michel.

*En preparación.*

# Agradecimientos

Espero que esta memoria constituya una muestra representativa de lo que he aprendido en los últimos cinco años desde el punto de vista científico. Por suerte para mí, este enriquecimiento profesional no es sino el ápice de una experiencia personal a la que doy un gran valor, y por la que me confieso afortunado.

Mi más profunda admiración y agradecimiento a Enrique García Michel, quien ha dirigido esta tesis, y me ha dado la confianza y los medios para llevarla a cabo. Sin su disposición, su sensatez y su clarividencia, difícilmente habría podido afrontar los retos que se plantean en el desarrollo de un trabajo tan complejo como una tesis doctoral.

Este trabajo se ha llevado a cabo con base en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid. Me gustaría reconocer con mi gratitud la labor de los técnicos del departamento, y de nuestra secretaria, Elsa, de quienes he recibido la máxima atención y excelente predisposición siempre que lo he necesitado.

A lo largo de estos años he tenido también la gran suerte de contar con el apoyo y la colaboración de todos los miembros de la familia LASUAM, profesores y estudiantes, sin excepción. Me sería muy difícil enumerarlos a todos, pero me gustaría dar las gracias especialmente a Juan José Hinarejos, que más de una vez me sacó de apuros con el ultra-alto vacío. y no escatimó esfuerzos para ayudarme cada vez que lo necesité. Lo mismo puedo decir de Pilar Segovia, que tan atenta ha sido conmigo, y de Jorge Lobo, mi antecesor en la máquina de ARUPS y maestro. Antonio Tejeda, a su vez, me habló por primera vez de un programa extraordinario llamado Igor, con el que he tenido el *placer* de analizar todos los datos experimentales, y con el que he construido todas las figuras de esta memoria.

En la aventura de escribir esta tesis, me he sentido también arropado por los miembros de mi generación, y de todos puedo decir que han sido una familia para mí: Cristina, Victor, Fabián, Miguel Ángel, Pablo, Daniel, David, Farid y Ewelina. Esta generación está poco a poco dando paso a los nuevos doctorandos, con quienes también me he divertido, y he disfrutado cada día de su presencia: Érika, Marta, Lukasz, Christian y Sara.

No hace mucho se incorporaron al grupo David y Silvina. Les agradezco sinceramente todo el apoyo prestado durante el siempre difícil periodo de escribir la tesis. Con David además he tenido la oportunidad única de compartir tres tiempos de medida y algún que otro congreso. Jamás lo había pasado tan bien en un sincrotrón. Realmente ha sido un placer, no sólo por lo que nos hemos reído juntos, sino porque también he sido beneficiario de sus consejos y su ayuda incondicional en todo momento.

Esta tesis es también fruto de la colaboración con varios laboratorios nacionales e internacionales. En mi primera experiencia en un laboratorio de radiación sincrotrón, tuve el placer de tener a Hugo Ascolani como maestro, quien tres años después me acogió en el Centro Atómico de Bariloche, Argentina. La experiencia vivida allí con él y sus colaboradores durante casi un mes, es sin duda una de las más memorables de mi vida.

Asimismo, agradezco a Enrique Ortega el apoyo y la colaboración en el experimento realizado en el DIPC, San Sebastián. Con él y los miembros de su grupo he pasado muy gratos momentos, tanto en experimentos como en congresos. Miguel Ruiz fue además un extraordinario anfitrión en San Sebastián y hemos compartido inolvidables experiencias en Cargese, Trieste, París y Berkeley.

A José Ángel Martín Gago y su grupo debo la idea de utilizar el algoritmo genético en el proceso de optimización de los modelos cristalográficos, que constituye una parte significativa del trabajo presentado en esta memoria. De no haber conocido de la existencia de esta herramienta, el análisis de los datos de difracción de rayos X de superficie habría resultado definitivamente mucho más difícil.

Gracias también a los responsables de las líneas de los sincrotrones en los que se han desarrollado gran parte de los experimentos cuyos resultados se han presentado en esta memoria. No podría olvidarme de Thiagarajan Balasubramanian (Balu) de la línea BL33 del sincrotrón Maxlab, y Giancarlo Panaccione, Ivana Vobornik y Jun Fujii

---

de la línea APE de Elettra.

A Victor Joco le debo mucho más de lo que puedo expresar en unas pocas palabras. Su ingente imaginación ha sido a menudo decisiva en la consecución de mi trabajo. Que haya sido mi compañero en el trabajo de laboratorio y fuera de él, ha sido un auténtico privilegio, cuyo recuerdo me acompañará toda la vida. En estos años me ha regalado generosamente su entusiasmo y su habilidad, pero sobre todo le aprecio sinceramente por su honestidad y su tremenda humanidad. Espero tenerlos a él y a Nicoleta siempre como amigos.

La *Segunda Base* dio un giro de tuerca con Nikolai, para pasar a ser la *Primera*. En muy poco tiempo, nosotros y los *camarraros* del cutrebar nos hicimos de su afecto. Claro que yo sé de buena tinta que se le está olvidando el alemán y ahora sólo atina a decir *Eine Fahrkarte nach Spanien, bitte*. Sin duda disfruté con él, con Victor y con Fabián, los momentos más lúdicos de mi estancia en Madrid. En el trabajo fue un compañero incondicional, del que cada día aprendía algo nuevo.

Y por suerte o por destino, en una escuela de verano inolvidable, conocí a Bogdana, con quien he compartido inagotables horas de charlas internáuticas. En los últimos meses además, me ha concedido el privilegio de su presencia aquí en Madrid. Quiero agradecerle su confianza, y ella sabe que puede contar conmigo siempre.

El tipo *más cuerdo que conozco* se llama José Miguel, y es mi hermano. Son muchas las ilusiones, confidencias, sinsabores y alegrías que hemos compartido a lo largo de los siete años que hace ya que nos encontramos en el departamento de Matemática Aplicada de la Universidad de Murcia. Él conoce bien las dificultades que el mundo de la investigación puede plantear, y estoy orgulloso de haber aprendido con él a través de tantas y tantas tertulias. Yo de joven quisiera ser como es, mi amigo José Miguel.

Y al resto de mis compañeros de piso, debo también mucho tiempo de grata convivencia, incluyendo a Vicente, con quien empero sólo he compartido el salón de mi casa durante tantos sábados de *philosophical botillion*, junto a Miguel Ángel, de cuyos hábitos alimenticios siempre me maravillaré. David de Logroño y Antonio, el granadino más dicharachero de Sevilla, han estado poco tiempo, pero el suficiente como para ganarnos el afecto. Les agradezco que me hayan devuelto el respeto y la confianza, y que hayan soportado con estoicismo las sesiones de guitarra a las que injustamente les he condenado a través de las finas paredes de mi habitación.

He compartido en estos años un sinfín de anécdotas y vivencias con mi amiga Mónica de Leganés y con los colegas de Murcia, a quienes agradezco que siempre hayan contado conmigo para todo, fuera cual fuera el punto del globo en el que me encontrara.

Para terminar, quiero decir que tengo una mina de oro (del que no se compra ni se vende) con la familia en cuyo seno tuve la suerte de nacer. A mis padres, que sé que me han echado mucho de menos en tantos años de ausencia, y a mis cuatro hermanos, para quienes necesitaría cuatro vidas para devolverles el cariño. No puedo ni quiero olvidarme de mi tía María, mis hermanos políticos y mis nueve (hasta la fecha) sobrinos. Estoy orgulloso de todos ellos y a todos debo un sencillo y sincero *gracias*.