

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
Departamento de Física de Materiales**



**ESTUDIO DE LOS ESTADIOS INICIALES DE LA
PLASTICIDAD EN LA SUPERFICIE DE AU (001)
MEDIANTE NANOINDENTACIÓN**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Bajo la dirección del doctor:
Juan Manuel Rojo Alaminos

Madrid, 2007

ISBN: 978-84-669-2920-0

© Esther Carrasco Burgos, 2006

**Estudio de los estadios iniciales de la plasticidad en la
superficie de Au(001) mediante nanoindentación**

Esther Carrasco Burgos

Departamento de Física de Materiales
Universidad Complutense de Madrid

Dirigida por

Juan Manuel Rojo Alaminos

19 de diciembre de 2005

A mis padres y hermano

Agradecimientos

De esta página previa se suelen hacer dos comentarios: el primero, que es lo único que se leen todos los que abren una tesis (espero que los que se encuentren con ésta no me hagan esa faena, después del trabajo que me ha costado y no me refiero sólo a escribir el texto) y el segundo, que suele ser un tanto 'cursi' (espero que tampoco sea el caso). Primeramente, tengo que agradecer al Ministerio de Educación (o de Ciencia y Tecnología o a ambos) la concesión y pago de la beca predoctoral.

Estoy agradecida a Juan Rojo por haber dirigido mi trabajo de tesis durante todo este tiempo. He aprendido mucho a lo largo de estos años (sobre todo de la investigación pero también del entorno científico y fundamentalmente se lo debo a él). He adquirido cierto gusto por los modelos sencillos de realidades complejas, comparto su opinión sobre la importancia del sentido común y aunque no recuerdo si lo ha mencionado, de cierta intuición física (que esperemos sean ambos contagiosos).

A Miguel Ángel González y Oscar Rodríguez por haberme enseñado a manejar los equipos del laboratorio (y a aquél, por haber soportado pacientemente mis preguntas sin respuesta). A Arantzazu Mascaraque por mostrarnos que también existen las propiedades electrónicas de las superficies y por la estancia de una semana en el sincrotrón de Trieste (durante la cual estuvo enseñándome y costeándome parcialmente los gastos). Por pequeñas ayudas (que también valen lo suyo) quiero dar las gracias a Rocío Cortés y Violeta Navarro y también darles ánimos para que no cesen en sus esfuerzos de llevar adelante sus respectivas tesis.

Quiero también agradecer a Agustina Asenjo y a Miriam Jafaar la colaboración en el estudio de nanoindentación con AFM (y el envío de las imágenes originales para su inclusión en esta memoria). A Juan de la Figuera y a Farid El Gabaly por habernos prestado su electrónica túnel (y algún que otro préstamo más) en varias ocasiones.

En general, a los miembros del Departamento de Física de Materiales que a lo largo de estos cuatro años han sido amables conmigo o me han ayudado en algún momento (más concretamente, por haber podido mirar las puntas del túnel con el SEM). Quiero mencionar la excelente disposición de Carlos Romero para echar una mano en los diversos problemas técnicos o averías que fueron surgiendo a lo largo de mi trabajo (y claro está, resolviendo los de su competencia). También agradezco el trabajo del Taller de Investigación que me permitió entre otras cosas, montar una nueva cabeza de microscopio túnel en un tiempo más que razonable.

No quiero tampoco olvidarme de los miembros del grupo de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia (CSIC) (Victor Herrero, Rafael Escribano, ...) porque si primera experiencia investigadora no hubiera sido positiva (profesional y personalmente), nunca me habría planteado realizar la tesis doctoral.

Finalmente, a todos mis amigos que se han preocupado por mí y muy especialmente, a mi familia (mis padres y hermano) a los que les debo tanto (gracias por vuestra bondad, inteligencia y apoyo incondicional en todas las circunstancias).

Resumen

Un procedimiento reproducible de nanoindentación en ultra-alto vacío, que hace uso de la punta del microscopio de efecto túnel (STM), nos ha permitido estudiar los procesos iniciales de deformación plástica en la superficie de Au(001). Observamos que se generan en torno a las nanoindentaciones dos tipos de configuraciones de dislocación, que denominamos *mesas* y *semilazos helicoidales*. En combinación con cálculos basados en la teoría de dislocaciones en el continuo, caracterizamos de forma detallada tanto los defectos creados como su distribución espacial o su interacción con los escalones superficiales. Demostramos que la producción de ambas clases de configuraciones de dislocación puede tener lugar de forma *individual*, independiente y controlada. Mediante nuevas nanoindentaciones en las proximidades de estos defectos somos capaces de provocar su movimiento. Las trayectorias descritas por estos defectos en su deslizamiento reafirman su carácter de dislocación y son explicadas también usando la teoría de dislocaciones. Presentamos evidencias experimentales de un nuevo sistema de deslizamiento además del habitual en metales *fcc*. En conjunción con experimentos de nanoindentación con AFM, podemos relacionar estas configuraciones de dislocación con los fenómenos plásticos registrados en las curvas de fuerza frente a desplazamiento (*pop-ins*). Empleando el modelo de contacto de Hertz, efectuamos una estimación cuantitativa del límite elástico y obtenemos un valor similar al teórico para un cristal perfecto, con lo que ponemos de manifiesto que las propiedades mecánicas de la superficie son distintas de las del volumen. Comprobamos que estos fenómenos plásticos generan huellas permanentes en la superficie y configuraciones de dislocación estables a temperatura ambiente. A diferencia de esta clase de defectos generados por nanoindentación, mostramos que los defectos producidos por el bombardeo iónico a temperatura ambiente y en el rango de dosis estudiado presentan una evolución temporal significativa, donde el barrido de la punta en determinadas condiciones, la anisotropía introducida por la reconstrucción y la difusión superficial influyen de forma relevante.

Abstract

A reproducible nanoindentation procedure, which uses the tip of a scanning tunnelling microscope (STM) in UHV conditions, was employed to study the initial stages of plastic deformation of a Au(001) surface. Two kind of dislocation configurations are created around the nanoindentations: *mesas* and *screw-loops*. These defects, their spatial distribution, as well as their interaction with previously existing steps were characterized by analyzing our experimental results together with calculations based on standard dislocation theory in a continuum. The capability of the nanoindentation technique to produce both types of dislocation configurations in an *individual* and controlled way was demonstrated. Dislocation movement was produced by performing additional nanoindentations in their proximities. The trajectories described by these defects as a result of their glide were evidences of the dislocation character of these configurations and could be explained by standard dislocation theory too. An anomalous slip system, different from the usual one in *fcc* metals, was shown to be operative. These results in combination with nanoindentation experiments by AFM permitted us to relate these dislocation configurations with the displacement jumps (*pop-ins*) registered in force versus penetration curves. By using Hertz's contact theory, the yield strength around the nanoindentation was estimated and a similar value to the theoretical shear stress for an ideal crystal was obtained. The different mechanical behaviour of surfaces in comparison with the bulk was ascribed to the comparatively dislocation-free small volume around the nanoindentation. As a consequence of these plastic phenomena, permanent traces on the surface and steady dislocation configurations at room temperature were observed. The defects produced by ion bombardment at room temperature and in the range of fluences studied show significant evolution with time in contrast to the dislocation configurations generated by nanoindentation. The scan of the tip under certain conditions, the anisotropy imposed by surface reconstruction and surface diffusion have a relevant influence on the morphology of the defects induced by ion bombardment.

Los resultados experimentales (imágenes de STM) y los cálculos teóricos (basados en la teoría de dislocaciones) presentados en esta memoria son originales de la autora de la misma y han sido obtenidos a lo largo del trabajo de investigación que ha constituido la presente tesis doctoral. Cuando se mencionan otros trabajos de investigación se hace referencia explícita a ello, ya sea como cita del artículo, como comunicación personal o nombrando expresamente a los autores.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Propiedades mecánicas de las superficies	2
1.1.1. Mecanismos de plasticidad en volumen	3
1.1.2. Mecanismos de plasticidad en superficies	9
1.2. Redes de dislocaciones y fabricación de nanoestructuras	14
2. Sistema experimental y Métodos de cálculo	27
2.1. Dispositivo experimental	28
2.1.1. Sistema de ultra-alto vacío	28
2.1.2. Microscopio de efecto túnel	31
2.2. Preparación y caracterización de la muestra y las puntas túnel	37
2.2.1. Microscopia electrónica de puntas túnel	37
2.2.2. Superficie Au(001) reconstruida (5×20)	39
2.3. Técnicas de modificación superficial	41
2.3.1. Bombardeo iónico	41
2.3.2. Nanoindentación	42
2.4. Cálculos elásticos	43
3. Generación controlada de defectos mediante nanoindentación	51
3.1. Procedimiento experimental de generación controlada	52
3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación	60

3.2.1. Mesas	60
3.2.2. Semilazos helicoidales	67
3.2.3. Terrazas diagonales y sistemas de deslizamiento anómalos	70
3.3. Generación individual de defectos	74
3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo	76
3.4.1. Semilazos helicoidales y generación de terrazas en superficie	78
3.4.2. Configuración y distribución espacial de mesas	92
3.5. Conclusiones parciales	100
4. Dinámica de defectos creados por nanoindentación	107
4.1. Estabilidad de las configuraciones de dislocación	108
4.2. Movimiento de defectos mediante nanoindentaciones sucesivas	109
4.2.1. Desplazamiento de mesas	110
4.2.2. Desplazamiento de semilazos helicoidales	117
4.3. Interacción con escalones superficiales	121
4.4. Exposición a gases de la superficie deformada por nanoindentación	128
4.5. Conclusiones parciales	129
5. Comportamiento de defectos creados por bombardeo iónico	133
5.1. Introducción	134
5.2. Estabilidad de defectos creados por bombardeo iónico	136
5.2.1. Influencia de los parámetros de medida túnel	136
5.2.2. Dominios perpendiculares y zonas no reconstruidas	139
5.3. Dinámica de las islas de vacantes en bombardeos a dosis medias	142
5.4. Exposición a gases de la superficie bombardeada	153
5.5. Conclusiones parciales	155
6. Mecanismos de plasticidad en torno a nanoindentaciones	161
6.1. Introducción	162
6.2. Nanoindentación de Au(001) por STM	163
6.2.1. Validez del modelo de contacto de Hertz	164
6.2.2. Límite elástico	167
6.3. Nanoindentación de Au(111) por AFM	170
6.4. Discusión: Nanoindentaciones y estadios iniciales de la plasticidad	178
6.4.1. Tensión crítica de cizalla	178
6.4.2. Nanoindentación, contacto y formación de huellas	182
6.5. Conclusiones parciales	190
7. Conclusiones	197

Índice

A. Cuerpos sólidos en contacto: Teoría elástica de Hertz	201
A.1. Contacto entre una superficie esférica y un plano	205
B. Deslizamiento de planos y dislocaciones	211

Índice de figuras

1.1.	Curva tensión-deformación de un metal	4
1.2.	Curva fuerza-desplazamiento en nanoindentaciones	10
2.1.	Sistema de ultra-alto vacío	29
2.2.	Microscopio de efecto túnel	33
2.3.	Microscopía electrónica de puntas túnel	38
2.4.	Superficie Au(001) (5×20)	40
2.5.	Esquema de fuerza puntual y distribuida aplicada sobre la superficie de Au(001)	45
2.6.	Sistema de coordenadas empleado para el cálculo del campo de tensiones creado por un segmento de dislocación	47
3.1.	Reproducibilidad de las nanoindentaciones en Au(001)	54
3.2.	Control de los tamaños de las nanoindentaciones (I)	55
3.3.	Control de los tamaños de las nanoindentaciones (II)	56
3.4.	Control del tipo de defectos generados mediante nanoindentación	57
3.5.	Indentación sin saturar el valor de la corriente túnel	58
3.6.	Nanoindentación con hilera de mesas	60
3.7.	Configuración de dislocación propuesta para la mesa	61
3.8.	Simulación atomística de una nanoindentación con mesas	62

3.9. Nanoindentaciones con mesas en direcciones diferentes respecto a la reconstrucción	63
3.10. Nanoindentación con mesas en las dos direcciones $\langle 110 \rangle$	64
3.11. Mesas en direcciones paralelas y perpendiculares a la reconstrucción	66
3.12. Múltiples terrazas generadas por nanoindentación	68
3.13. Dislocaciones helicoidales creadas por nanoindentación	69
3.14. Terrazas diagonales	71
3.15. Terrazas diagonales cruzando 'bunching' de escalones	72
3.16. Efecto de la punta túnel sobre la morfología de una terraza diagonal	73
3.17. Generación individual de semilazos helicoidales	74
3.18. Generación individual de mesas	75
3.19. Esquema unificado de la formación de mesas y terrazas	77
3.20. Modelo de generación de terrazas	83
3.21. Nanoindentación con terrazas amplias	84
3.22. Representación 3D del modelo de creación de terrazas	86
3.23. Distribución de tensiones para fuerzas aplicadas puntuales y distribuidas	88
3.24. Signo de las terrazas generadas por nanoindentación	91
3.25. Esquema para el estudio de la distribución espacial de mesas	93
3.26. Fuerza sobre un semilazo perfecto bajo la acción de una fuerza aplicada uniformemente distribuida	94
3.27. Generación de pares de mesas a lo largo del borde de la indentación	95
3.28. Fuerza sobre un semilazo perfecto bajo la acción de una fuerza aplicada tipo Hertz	96
3.29. Modelo de distancias de separación entre mesas	98
4.1. Estabilidad de los defectos alrededor de las nanoindentaciones en condiciones variables de tensión y corriente túnel	108
4.2. Desplazamiento de mesas por indentaciones sucesivas en un punto	110
4.3. Imágenes amplificadas de mesas tras nanoindentaciones sucesivas	112
4.4. Desplazamiento de mesas por indentaciones en sus proximidades	114
4.5. Análisis del movimiento de mesas	116
4.6. Movimiento de semilazos helicoidales tras nanoindentaciones en sus proximidades	118
4.7. Modelo del movimiento de semilazos helicoidales	120
4.8. Cruce de escalones superficiales por semilazos de dislocaciones	121
4.9. Cruce de 'bunching' de escalones por semilazos de dislocaciones	122
4.10. Interacción escalón-dislocación (I)	123
4.11. Simulación de la interacción escalón-dislocación	124

Índice de figuras

4.12. Interacción escalón-dislocación (II)	125
4.13. Indentaciones sobre o cerca de escalones monoatómicos	127
5.1. Depresiones y dislocaciones individuales por bombardeo iónico	135
5.2. Influencia de las condiciones túnel en la morfología de la superficie bombardeada	138
5.3. Evolución de la reconstrucción en la superficie bombardeada	140
5.4. Islas de vacantes en la superficie bombardeada a dosis medias	143
5.5. Movimiento de islas de vacantes	144
5.6. Desaparición y unión de islas de vacantes	145
5.7. Cambios de tamaño y forma de las islas de vacantes (I)	146
5.8. Cambios de tamaño y forma de las islas de vacantes (II)	147
5.9. Evolución de las dimensiones y áreas de las islas de vacantes	149
5.10. Efecto de la punta en la difusión de las islas de vacantes	151
5.11. Estadística de cambios en la superficie con islas de vacantes	154
6.1. Nanoindentaciones de pequeño tamaño con STM	164
6.2. Límite de tamaño en una indentación con STM	165
6.3. Recta de ajuste para la estimación del radio del indentador	167
6.4. Curva fuerza frente a penetración con AFM en Au(111)	171
6.5. Nanoindentaciones con AFM	172
6.6. Profundidades huellas frente a suma desplazamientos plásticos para indentaciones en AFM	174
6.7. Dislocaciones en Au(111) creadas por nanoindentación con AFM	175
6.8. Tensión de cizalla máxima τ_{\max} en función de la carga F aplicada	177
6.9. Registros de corriente túnel y posición vertical punta durante una nanoindentación	184
6.10. Nanoindentaciones, formación de cuellos y registros de corriente túnel y posición punta asociados	186
6.11. Formación de huellas	189
A.1. Esquema sólidos elásticos en contacto -Teoría de Hertz	202
B.1. Deslizamiento de planos y dislocaciones	212

CAPÍTULO 1

Introducción

En este capítulo se introducen los objetivos de esta tesis en relación con las cuestiones pendientes en el campo de las propiedades mecánicas y los defectos superficiales. Para enmarcar esta problemática, se discute cómo las propiedades físicas de los materiales a escala nanométrica son accesibles de forma directa gracias a las nuevas técnicas experimentales (esencialmente microscopias de proximidad) y cómo su estudio es impulsado por las necesidades tecnológicas hacia la fabricación de dispositivos de menor tamaño, revelando la importancia de las superficies. Se lleva a cabo una revisión del conocimiento presente sobre las propiedades mecánicas de las superficies y de los defectos específicos de dichas superficies. Asimismo se da una visión del estado actual de los estudios sobre los procesos de formación de redes de dislocaciones y su relación con los procedimientos de producción de nanoestructuras.

La memoria del trabajo de tesis doctoral, que a continuación se presenta, se ha centrado en el estudio de los procesos de deformación plástica en la superficie de Au(001) en sus fases más iniciales y en el análisis de los defectos - configuraciones de dislocación - relacionados con los mismos. En nuestro laboratorio se demostró por vez primera [1] la posibilidad de utilizar una punta STM para realizar nanoindentaciones y observar los defectos que surgían a su alrededor. En el presente trabajo, se ha desarrollado considerablemente esta metodología, particularmente en lo que se refiere al análisis de sucesos *individuales* de generación y movimiento de dislocaciones, lo que en combinación con cálculos basados en la teoría de dislocaciones en el continuo, ha permitido una caracterización y modelización detallada de las configuraciones de dislocación producidas controladamente. Hemos conseguido asociar estas configuraciones de dislocación con las discontinuidades detectadas en las curvas de fuerza frente a desplazamiento en los experimentos de nanoindentación. La física de las dislocaciones en superficie no está relacionada solamente con las propiedades mecánicas sino también con un buen número de procesos de importancia en estructuras laminares y nanotecnología en general. Para una buena comprensión de estos procesos es preciso controlar la estabilidad de las estructuras de dislocaciones formadas y su posible evolución temporal. Con este fin, se han analizado también en nuestro trabajo los defectos creados por el procedimiento de bombardeo iónico (empleado frecuentemente tanto en la fabricación de láminas delgadas como de nanoestructuras) a bajas energías en la misma superficie. A continuación revisamos la situación actual de nuestros conocimientos en relación con las propiedades mecánicas y las dislocaciones en superficie y discutimos los interrogantes más importantes, con objeto de ubicar en este dominio los avances obtenidos en la presente tesis.

1.1. Propiedades mecánicas de las superficies

Una mejor comprensión de las propiedades mecánicas asociadas al contacto de pequeños volúmenes de sólidos (radios de contacto inferiores a los 100 nm) es de una importancia científica y tecnológica creciente. De hecho, el comportamiento mecánico de los materiales a escala nanométrica puede ser drásticamente distinto del de volumen. Afortunadamente, la aplicación de las técnicas experimentales (microscopios de efecto túnel, fuerzas atómicas, etc.) y teóricas (nuevas formulaciones de las interacciones atómicas y nuevos métodos de computación y simulación) surgidas en las últimas décadas van a permitir un mayor conocimiento a escala atómica de los fenómenos de adherencia, deformación, fricción, de la transición elástico-plástica o de la influencia de las fuerzas superficiales en los micro y nanocontactos. Al margen

1.1. Propiedades mecánicas de las superficies

de los descubrimientos fundamentales, los resultados de estas investigaciones tienen aplicaciones directas en la miniaturización de los dispositivos electro-mecánicos, la tecnología de los discos duros, nanoelectrónica, etc. Además, ayudarán a optimizar e interpretar los experimentos que emplean las nuevas microscopias, basadas en la interacción entre una punta y una superficie, e incluso puede que favorezcan su desarrollo.

Dado que para pequeños volúmenes, la proporción de átomos superficiales crece drásticamente, analizamos la evolución desde conceptos, fenómenos físicos y experimentos clásicos de Ciencia de Materiales hacia los procedimientos propios de la Ciencia de Superficies, orientados estos últimos al estudio de las propiedades mecánicas de los materiales a escala nanométrica.

1.1.1. Mecanismos de plasticidad en volumen

El uso de materiales estructurales en ingeniería, que soporten las condiciones de trabajo para las que se diseñan, ha sido un elemento central en el desarrollo de la Ciencia de Materiales. Dicho desarrollo ha requerido un conocimiento de la relación entre la microestructura de los materiales y sus propiedades mecánicas. El comportamiento mecánico de los materiales, es decir, la respuesta del material -su deformación- a una fuerza aplicada es bastante diferente de unos grupos de materiales a otros, especialmente de los metales a los polímeros y cerámicas¹.

En la curva de tensión-deformación de un metal² (Figura 1.1(a)) se distinguen fundamentalmente dos regiones:

- Una región inicial en la cual, la deformación es proporcional a la tensión (ley de Hooke), es decir, existe una relación lineal entre ambas variables. Se denomina zona de comportamiento *elástico*.
- Una región posterior, más allá de un cierto valor de tensión, en la cual deja de cumplirse la proporcionalidad entre tensión y deformación. Esta región se llama zona de comportamiento *plástico*. Se percibe cierta curvatura en la gráfica que aumenta más rápidamente al incrementarse la carga, seguida posteriormente de una zona prácticamente plana. Si se continúan aplicando estas tensiones se produce un endurecimiento por deformación (*work hardening*) y finalmente, la fractura del material.

¹Actualmente, y aunque existen más de 50000 materiales disponibles para ingeniería, los metales y sus aleaciones siguen siendo los tipos de sólidos más empleados en ingeniería [2].

²Las aleaciones (por ejemplo, aceros) pueden tener curvas algo diferentes en la región plástica.

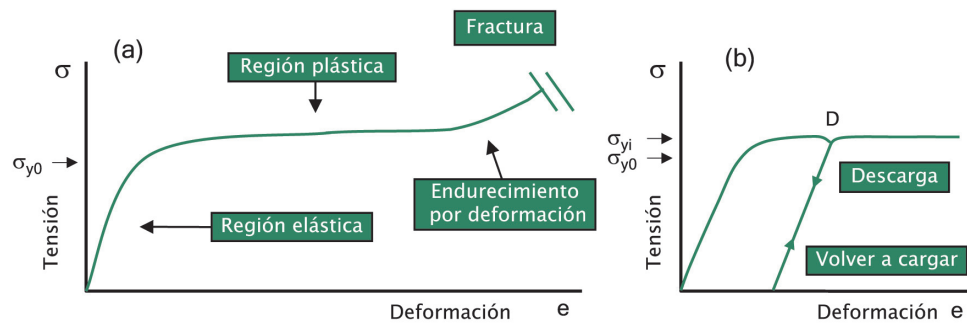


Figura 1.1: (a) Curva tensión-deformación típica de un metal. Se distinguen dos regiones: elástica, donde existe una relación lineal entre las dos variables, y plástica, donde deja de cumplirse dicha linealidad (a partir de un valor de tensión σ_{y0} , que denominamos límite elástico). En la región plástica, también se observa un endurecimiento por deformación. Si siguen aumentándose las tensiones en esta región se termina produciendo la fractura del material. (b) Cuando se supera el límite elástico inicial σ_{y0} (el material se ha deformado irreversiblemente) y se retira la carga aplicada en el punto D, se produce un fenómeno de histéresis. El camino recorrido en la descarga sigue una recta diferente al tramo elástico inicial aunque paralela a ella. Cuando vuelve de nuevo a aplicarse la carga, se alcanza un nuevo límite elástico σ_{yi} . σ_{yi} es mayor que σ_{y0} . A este fenómeno se denomina endurecimiento por deformación.

Módulo de rigidez o de Young

La pendiente del segmento lineal de la curva se corresponde con el *módulo de Young* o de rigidez, E . Se interpreta como la rigidez o resistencia del material a ser deformado. Cuanto mayor es su valor, menor es la deformación elástica que se produce en el material al aplicar una determinada tensión.

Deformación elástica

La **deformación elástica** no es permanente. Cuando se retira la carga, la recta se recorre en la dirección opuesta (hacia el origen), a cuando fue aplicada. A escala atómica, la deformación elástica está asociada a un incremento del espaciado interatómico, de manera que el módulo de Young es una medida de la resistencia a la separación de los átomos contiguos, y por tanto, de las fuerzas de enlace interatómico del material.

Deformación plástica

Por el contrario, la **deformación plástica** es permanente. Si se retira la tensión aplicada, una fracción de la deformación total se mantiene como deformación elástica. En este caso, cuando se retira la carga, la curva describe una recta diferente a la original aunque paralela a ésta. Si la carga es aplicada de nuevo, se recorrerá esta segunda recta en sentido opuesto (Figura 1.1(b)).

1.1. Propiedades mecánicas de las superficies

La tensión a la cual el material deja de comportarse elásticamente se denomina **límite elástico** (*yield strength*). Determinar la posición de este punto con precisión no es fácil. Dado que para la mayoría de los materiales metálicos, la zona elástica sólo se mantiene hasta deformaciones cercanas al 0.5 %, se fija el límite elástico por convención, como la tensión σ_{y0} a la cual la deformación experimentada es del 0.2 % [3]. El valor de esta magnitud es una medida de la resistencia del material metálico a la deformación plástica. Como puede verse en la Figura 1.1(b), σ_{y0} es el límite elástico inicial del metal; puesto que, si tras alcanzar el punto D, se retira la carga y vuelve de nuevo a aplicarse ésta, se alcanza un nuevo límite elástico σ_{yi} . σ_{yi} es mayor que σ_{y0} , es decir, el metal se hace más resistente³ a medida que es deformado plásticamente. Este fenómeno se denomina **endurecimiento por deformación** (*work hardening*) y es uno de los métodos empleados para aumentar la dureza y resistencia de los metales para determinadas aplicaciones.

Límite elástico y
endurecimiento
por deformación

Desde un punto de vista atómico, la deformación plástica corresponde a la rotura de los enlaces entre los átomos vecinos más próximos y a la formación de nuevos enlaces con otros átomos. Un gran número de átomos se mueven unos respecto a otros y al eliminar la tensión aplicada no vuelven a sus posiciones originales. Los mecanismos de esta deformación dependen de la estructura del material. Tras el descubrimiento de los rayos X y de la difracción de rayos X quedó claramente establecido que los metales eran cristalinos. La deformación se produciría a lo largo de los planos de deslizamiento y según las direcciones de deslizamiento (dependientes de la estructura cristalina). Para que tal deslizamiento tuviera lugar debía alcanzarse una tensión de cizalla umbral (que correspondería a la proyección del límite elástico en el plano y la dirección adecuados y que se denomina la tensión crítica de cizalla teórica (o *theoretical shear strength*)). La determinación de esta tensión de cizalla teórica para un cristal perfecto despertó interés. Frenkel estimó [4] que σ_{teo} era del orden de $\mu/5$, donde μ es el módulo de cizalla del metal. Posteriormente, se demostró, tras diversas consideraciones, que a temperatura ambiente este valor estaría acotado en el rango $\mu/5 > \sigma_{teo} > \mu/30$ [5]. Sin embargo, numerosos resultados experimentales han mostrado que, a excepción de los *whiskers*⁴, la deformación plástica en monocristales metálicos comienza a tensiones del orden de $10^{-4}\mu$. Con la finalidad de explicar esta gran discrepancia entre el σ_{teo} y el experimento se introduciría un defecto de carácter

Límite elástico y
tensión crítica de cizalla
teórica.
Dislocaciones

³En este contexto la palabra resistente hace referencia al término *resilient*, habitualmente empleado en la bibliografía en lengua inglesa. Cuando refiramos a lo largo de esta memoria que un material es más resistente que otro, queremos afirmar que tiene un límite elástico mayor.

⁴Cristales, no necesariamente metálicos, de espesores de unas micras y de largo variable desde milímetros hasta centímetros, crecidos a partir de una disolución o vapor. Son mucho más resistentes que los materiales de los que proceden en su forma habitual. Los valores de la tensión de cizalla resuelta para el comienzo del flujo plástico en whiskers de varios metales son de $\sim\mu/15$.

lineal, que se denominaría dislocación. La dislocación de borde fue propuesta [6] por Orowan, Polanyi y Taylor en 1934. Burgers [7] anticipó la dislocación helicoidal que postularía Frank [8] para explicar el crecimiento cristalino. Experimentalmente y por diferentes métodos se demostró posteriormente la existencia de las dislocaciones en los cristales. La observación directa de las mismas se llevaría a cabo en los años cincuenta haciendo uso del microscopio electrónico (Hirsch y *col.* [9]).

En monocristales sometidos a perturbaciones mecánicas mínimas, la densidad de dislocaciones⁵ es típicamente de $\rho \simeq 10^6$ cm/cm³ [10]. Durante los estadios iniciales de deformación, hasta deformaciones de $\sim 10\%$, la densidad de dislocaciones aumenta a un valor de aproximadamente $\rho = 10^{10}$ cm/cm³ [10]. Por otra parte, Johnston y Gilman [11] desarrollaron un método experimental para medir la velocidad de las dislocaciones cuando se sometía el material a una tensión aplicada. Se comprobó así que las dislocaciones se mueven por deslizamiento a velocidades que dependían tanto de la tensión de cizalla aplicada como de la temperatura y el tipo de dislocación. En la deformación plástica macroscópica se produce el movimiento de un gran número de dislocaciones. Dado que la resistencia de un material está controlada por su facilidad a deformarse, existe una relación importante entre el movimiento de las dislocaciones y el comportamiento mecánico de los metales. De hecho, la resistencia mecánica de un metal se puede aumentar reduciendo la movilidad de las dislocaciones. Esta reducción de la movilidad de las dislocaciones es lo que ocurre en el endurecimiento por deformación⁶.

La teoría de dislocaciones es ahora un área de la Ciencia de Materiales bien elaborada que ha permitido, al menos semicuantitativamente, comprender el comportamiento mecánico de los metales y a partir del estudio y modelización de las interacciones entre dislocaciones, su dinámica, su interacción con los defectos puntuales, la influencia de la periodicidad de la red (modelo de Peierls-Nabarro), los mecanismos de generación de dislocaciones (Frank-Read y otros) o su apilamiento [5], [12]. Sin embargo, todavía no existe una teoría definitiva que explique de manera totalmente satisfactoria el detalle de los mecanismos generadores de dislocaciones, la deformación plástica macroscópica y fenómenos complejos como el endurecimiento por deformación.

⁵Se define como la longitud de línea de dislocación por unidad de volumen. Alternativamente, la densidad de dislocación puede expresarse equivalentemente como su número/cm² o número/mm². Ésta última puede verse como el número de dislocaciones que intersectan un plano arbitrario por unidad de área de este plano.

⁶Al deformarse el metal, la densidad de dislocaciones aumenta y por tanto, disminuyen las distancias entre ellas. Las interacciones entre dislocaciones son repulsivas en promedio y el resultado es que se limita el movimiento de las mismas.

1.1. Propiedades mecánicas de las superficies

Por otra parte, existen diversos métodos experimentales para caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales, entre los cuales se encuentran los ensayos de tensión-deformación (para obtener curvas como la de la Figura 1.1) y los test de dureza o también de (micro)indentación. La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada⁷. Hay diferentes ensayos de dureza de carácter cuantitativo que se basan en un pequeño indentador que es presionado contra la superficie del material en condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la misma. En estos ensayos se mide la profundidad o área de la huella en función de la carga aplicada. Según la geometría bien definida del indentador (esférico, piramidal, ...) y la fuerza aplicada, existen unas escalas de dureza (ensayo Brinell, de microdureza Vickers, Knoop, Berkovich, etc.). Por desgracia, no hay un método general para convertir las durezas de una escala a otra. Además, tradicionalmente, la medida del área de la indentación en la muestra se realizaba por medios ópticos, lo que implicaba ciertas limitaciones de tamaño a observar y de resolución. El desarrollo de instrumentos capaces de registrar simultáneamente la carga y el desplazamiento durante el proceso de indentación [13] junto con procedimientos que permiten obtener la dureza a partir de los datos de carga-desplazamiento (sin necesidad de una imagen de la huella) [14], han hecho de la microindentación una técnica muy útil para obtener información de las propiedades mecánicas de los sólidos [13], [15], [16]. Sin embargo, los estudios de microdureza dan unas características promedio del material ya que no pueden distinguir estructuras o granos del orden de micras (o incluso de tamaño inferior) en los materiales; y como ya comprobaron Gane y Bowden [17], la resistencia de un metal a una indentación de pequeño tamaño puede ser bastante distinta de la observada en los tests convencionales. Por consiguiente, es de esperar que el tránsito a la escala nanométrica, objeto del presente trabajo, pueda también presentar novedades respecto a la microindentación tradicional.

Dureza y ensayos de microindentación

Importancia de las superficies

Desde hace tiempo se conoce que tanto la presencia de la superficie como su propio estado pueden tener una gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales. La superficie puede ser una fuente de dislocaciones (pulir o eliminar químicamente una superficie reduce la fragilidad⁸ del material) o una barrera para

⁷En microindentación, la dureza se define como el cociente entre la carga máxima aplicada y el área de contacto proyectada (obtenida a partir de la profundidad de contacto de la huella y de la geometría conocida del indentador).

⁸Un material es frágil cuando experimenta poca o ninguna deformación plástica, de forma que se fractura antes que un material que sea capaz de deformarse apreciablemente (material dúctil).

que las dislocaciones del volumen la alcancen [12]. El comportamiento mecánico de los materiales también parece depender de si la superficie está limpia o recubierta de óxidos u otras sustancias, así como del ambiente, si está inmersa en un fluido o expuesta a gases. Dos ejemplos de tales comportamientos son los efectos Joffé y Rehbinder, conocidos desde hace muchos años. El efecto Joffé [18] consiste en la disminución de la fragilidad de la sal gema cuando ésta se sumerge en agua y se disuelve una capa superficial de la misma. Las explicaciones del fenómeno han sido contradictorias. Por un lado, el propio Joffé justificó el fenómeno sin considerar procesos de deformación. El agua simplemente eliminaría los 'cracks' (grietas) superficiales, en los cuales empezaría la fractura, incluso antes de alcanzar las tensiones necesarias para que se produjera el flujo plástico. Por otro lado, otros experimentos sí consideraban que se favorecía la deformación plástica, con o sin modificación del límite elástico. Más recientemente [5] se piensa que puede tener relación con la adquisición de carga eléctrica neta de las dislocaciones en los sólidos iónicos, aunque esta hipótesis no está confirmada definitivamente.

El efecto Rehbinder [19] consiste en un descenso del límite de fractura y una disminución de la resistencia del material (aumento de la plasticidad) con la adsorción de ácidos de cadenas orgánicas o gases. El primero de los fenómenos está comprobado y en parte, se debe a la reducción de energía superficial por la adsorción, lo que reduce las tensiones requeridas para propagar una grieta superficial. Sin embargo, el aumento de la plasticidad ha sido más discutido, y a su vez, parece dependiente de si la superficie originalmente estaba recubierta de una capa de óxido o limpia.

Las discrepancias sobre la posible influencia de las capas de óxido en las propiedades mecánicas ha seguido vigente con el paso del tiempo, aunque trasladadas (ver [20] y referencias en él) a los estudios de microindentación y nanoindentación en láminas delgadas metálicas (es decir, a los mecanismos de plasticidad en superficie tratados en 1.1.2).

De forma complementaria, hay metales que son resistentes a gases secos y en ambientes corrosivos mientras que, si se les tensiona durante largos períodos de tiempo en alta mar o en plantas químicas, se fracturan. La razón puede encontrarse en que los enlaces químicos en las regiones tensionadas (donde hay grietas superficiales) pueden ser más fácilmente rotos por solventes agresivos [21].

De todo lo anterior puede concluirse que, aunque en volumen el comportamiento mecánico y los mecanismos básicos de plasticidad de los metales son en general bastante conocidos, no así los mecanismos que tienen lugar en la superficie de los mismos, que, por otra parte, pueden condicionar el comportamiento macroscópico del sólido global.

1.1. Propiedades mecánicas de las superficies

1.1.2. Mecanismos de plasticidad en superficies

Experimentos

Nuestro trabajo está dirigido específicamente al comportamiento mecánico de las superficies y, por ello, analizaremos con cierto detalle este comportamiento, particularmente en los estadios iniciales de plasticidad.

Como ya hemos visto en el apartado anterior, la microindentación presenta limitaciones para realizar estudios a pequeña escala, en el rango de micras a nanómetros. Para afrontar estudios a esta escala en estructuras nanométricas o láminas delgadas ha sido necesario el desarrollo de las microscopias de proximidad (fundamentalmente el microscopio de fuerzas atómicas, AFM, utilizado también como nanoindentador [22]) y nuevos dispositivos para realizar nanoindentaciones, entre los cuales se encuentran nanoindentadores o sensores acoplados a microscopios de fuerzas (por ejemplo, IFM⁹ o TriboScope^{®10}). En las nanoindentaciones se aplican fuerzas muy pequeñas al material sometido a estudio: desde unos pocos μN hasta algunos mN, que corresponden a profundidades de penetración muy pequeñas, del orden de nanómetros. La capacidad de observación a escalas nanométricas, conjuntamente con la posibilidad de realizar indentaciones tan ligeras, ha permitido iniciar el estudio de las propiedades mecánicas de superficies y láminas delgadas a escala atómica [23], [24], así como, de granos individuales en láminas delgadas [25] y aglomerados [26]. Se han realizado numerosos experimentos en diversos materiales pero nosotros vamos a restringirnos al caso de metales. Aunque se constata una fuerte dispersión de los resultados experimentales, del conjunto más relevante de trabajos existentes en la literatura [27]- [35] se pueden extraer las siguientes características comunes:

Experimentos y técnicas de nanoindentación

1. La curva carga-desplazamiento (ver Figura 1.2) presenta inicialmente una respuesta elástica, que puede describirse por medio de un modelo de contacto de medios continuos, como el modelo elástico de Hertz.
2. Una desviación del comportamiento elástico (primer salto en la curva), que tiene lugar cuando el máximo de tensión de cizalla es del orden de la tensión crítica de cizalla teórica. Los metales a escalas nanométricas son más resistentes que a escalas microscópicas o macroscópicas.

⁹Interfacial Force Microscopy. Es un microscopio de fuerzas al que se le acopla un sensor. Éste consiste de un condensador diferencial que usa de las radiofrecuencias para la detección de pequeños desplazamientos (desarrollado en Sandia National Labs. Albuquerque, NM, (USA)).

¹⁰Un transductor con un condensador de tres placas diferencial de Hysitron Inc., MN, (USA), que se instala en un SPM para transformarlo en un TriboScope[®].

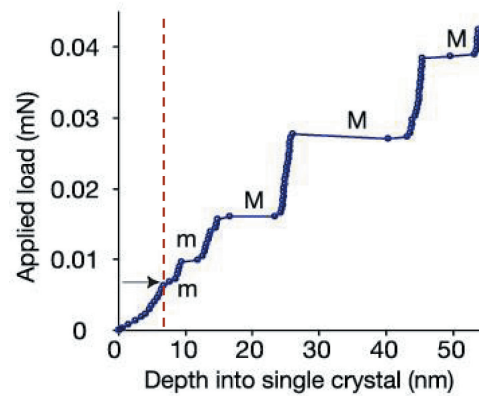


Figura 1.2: Curva fuerza-penetración para un experimento de nanoindentación en un monocristal de Al(111). La línea discontinua vertical de color rojo separa el comportamiento elástico del metal (que cumple una ley de Hertz) del comportamiento plástico. En esta segunda región plástica, se observan discontinuidades con pequeños desplazamientos (m), ~ 2 nm y mayores (M) ~ 10 nm. De la referencia [32].

3. A continuación, una serie de saltos o discontinuidades en la curva, correspondientes a los procesos de plasticidad que se producen tras el primer proceso plástico (primer salto).
4. Posteriormente, de un ciclo de nanoindentación y utilizando la técnica de Oliver-Pharr [14] se puede obtener un valor para la dureza y otro para el módulo elástico (o en su caso, módulo de indentación¹¹).

No existe, sin embargo, un acuerdo razonable acerca de la interpretación de los resultados anteriores. Al margen de detalles relativos al nanoindentador utilizado o al rango de fuerzas aplicadas y desplazamientos y su posible influencia en los resultados¹², así como al efecto del sustrato en láminas delgadas, hay muchas cuestiones pendientes sobre los mecanismos de deformación que tienen lugar. Más concretamente, los saltos observados en las curvas parecen estar asociados con la nucleación de defectos, seguramente dislocaciones. Pero no se conoce bien como se produce esta nucleación, los desplazamientos de las dislocaciones generadas o como nuclean estos defectos bajo la punta del nanoindentador, tanto en monocristales

¹¹El módulo de indentación $E_{ind} = E / (1 - \nu)$, siendo E, el módulo de Young y ν , el módulo de Poisson.

¹²Estos aspectos se tratarán con más detalle en el Capítulo 6, sección 6.4.

1.1. Propiedades mecánicas de las superficies

como en láminas delgadas. Por otro lado, a esta pequeña escala y en las proximidades del indentador, los modelos continuos de deformación no son adecuados.

Simulaciones

Con los avances en computación han surgido simulaciones de nanoindentaciones, varias en conjunción con los experimentos [1], [32] - [35] o independientemente [36] - [45], pero como complemento para ayudar a la comprensión de los mecanismos de deformación plástica de los materiales.

Aunque estas simulaciones se han centrado fundamentalmente en monocristales metálicos [32] - [42], recientemente se han abordado sistemas más complejos, incluyendo el papel de las fronteras de grano [43], [44] o el estudio de metales nanocristalinos [45]. De igual modo, existe cierta diversidad en los métodos de cálculo empleados. Las simulaciones atomísticas [32] - [38], [43] y [45] basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT), ya sean simulaciones de dinámica molecular o cuasiestáticas, consiguen dar una imagen precisa del comportamiento del material y reproducen cualitativamente bien las curvas de fuerza-desplazamiento obtenidas experimentalmente. Adicionalmente, muestran la aparición de lazos de dislocación disociados bajo la huella de la nanoindentación (fuera del eje del indentador), en concordancia con la simetría cristalográfica de los diferentes metales y con las orientaciones de las caras nanoindentadas. Además, estas simulaciones están en correspondencia con los saltos en las curvas fuerza-desplazamiento calculadas. Aún así, existen diferencias entre los resultados obtenidos por diferentes autores. En general, el primer salto en la curva se asocia con los primeros lazos de nanoindentación producidos en los monocristales metálicos ([32], [33], [36], [37] y [43]), aunque no en todos los casos; así en [38], los autores observan como los defectos desaparecen después del primer salto tras retirar el nanoindentador (no así en los siguientes saltos). Por otro lado, y aún considerando un metal *fcc* con la orientación $\langle 111 \rangle$ de la superficie indentada, la estructura de defectos no es la misma en simulaciones distintas: las simulaciones de dinámica molecular [32], [33] observan lazos en las tres direcciones de simetría (y lazos prismáticos que se emiten hacia el volumen) pero cuando se sigue el procedimiento de minimización de energía (cuasiestático) dicha simetría no aparece [36]. En otras ocasiones [34], [35] los lazos de dislocación también intersectan la superficie, además de mostrar la distribución de material (más o menos desordenado) que suele aparecer alrededor de la huella (*pile-up*) tras la nanoindentación. Tampoco, se ha aclarado si tras los primeros lazos emitidos (que parece ser un proceso de nucleación homogénea de dislocaciones), se continúa este mecanismo o si estos lazos se convierten, a su vez, en fuentes de dislocaciones

*Simulaciones
atomísticas
cuasiestáticas
y de dinámica
molecular*

como argumentan algunos autores [32], [33]. De hecho, ha comenzado a estudiarse la influencia de defectos preexistentes (escalones, fronteras de grano, ...). Se ha visto, por ejemplo que las fronteras de grano parecen actuar como 'sumideros' de las dislocaciones generadas por la nanoindentación [45] (también con el modelo cuasi-continuo que trataremos a continuación [41]) o como fuente de dislocaciones si la nanoindentación se realiza en sus proximidades [43].

Con independencia de los detalles concretos de cada resultado, estas simulaciones atomísticas presentan sus propias limitaciones. Su utilidad está restringida por el tamaño del sistema que puede ser evaluado. El coste computacional de estos cálculos dificulta el estudio de los mecanismos de dislocaciones en metales por la necesidad de sistemas grandes. Esto conduce a que exista una diferencia de escala tanto en el número de átomos simulados (que no suele superar los 500000 átomos para simular todo el cristal), como en el tamaño del indentador (que también puede llegar a ser un factor 10 más pequeño que el nanoindentador real) o en las fuerzas aplicadas en las simulaciones (habitualmente, al menos un orden de magnitud inferior a las observadas experimentalmente). Esta limitación en el tamaño de la simulación, provoca a su vez, que las condiciones de frontera periódicas del sistema finito influyan en el resultado y que el metal simulado muestre una mayor rigidez que el experimental.

Método de elementos finitos

En el análisis del problema de nanoindentación se emplean a menudo los métodos de elementos finitos (FEM). Estos métodos dan información sobre las áreas de contacto o la extensión de los fenómenos plásticos. También, permiten llevar a cabo el estudio de diferentes efectos relacionados con el desajuste del sustrato en láminas delgadas, pero no afrontan la naturaleza discreta de los procesos plásticos iniciales (al considerar el cuerpo indentado como continuo). Modificaciones al FEM [32], [33] han posibilitado la introducción de un criterio para la aparición de defectos. No obstante, la conformidad del parámetro se ha obtenido por comparación con los saltos en las curvas fuerza-desplazamiento del indentador en modelos de dinámica molecular 2D (que presentan sus propias limitaciones). Además, otros cálculos, basados en FEM modificados [39], han logrado simular un comportamiento de las curvas fuerza-desplazamiento semejante, desde un punto de vista cualitativo, al observado experimentalmente. Consiguen determinar las direcciones preferentes de deslizamiento en Cu(001), pero no mostrar los defectos creados.

Método cuasi-continuo

Por otro lado, y con la intención de resolver las limitaciones de las simulaciones atomísticas se ha desarrollado el método cuasi-continuo (QC) [40], [41]. Este método combina las técnicas de elementos finitos con cálculos atomísticos con la finalidad de simular sistemas más grandes. Los átomos se representan individualmente sólo cuando la computación lo requiere, mientras que el resto del sistema se reemplaza por elementos con múltiples átomos, que están caracterizados por un átomo repre-

1.1. Propiedades mecánicas de las superficies

sentativo del elemento correspondiente. Permite afrontar problemas complejos como el estudio de las fronteras de grano [44]. Aún con su potencial, la mayor parte de las simulaciones suelen ser 2D. Más recientemente [42], y para Au(001) se ha generalizado a un QC en 3D (nominalmente la simulación contiene $2.5 \cdot 10^{11}$ átomos, aunque los cálculos se realizan realmente con 200000 átomos como máximo). Sin embargo, los resultados obtenidos contradicen en parte los obtenidos con los métodos atomísticos. Para indentadores pequeños, del orden de 7 nm de radio, se observan saltos en la curva fuerza-desplazamiento similares a los experimentales y los defectos generados bajo la indentación muestran una simetría y un comportamiento similares a los correspondientes defectos observados mediante nanoindentaciones simuladas con métodos atomísticos. Sin embargo, para indentadores grandes de 70 nm (más parecidos a los experimentales), hay gran profusión de defectos (lazos de dislocación en el interior del sólido con faltas de apilamiento) pero no saltos en la curva (para nanoindentaciones en las mismas condiciones de fuerza aplicada - décimas de μN - y penetraciones pequeñas - inferiores al nanómetro -); de manera que antes del primer salto ya habrían nucleado dislocaciones.

Por tanto, y como resumen de todo lo anterior, podemos afirmar que los avances tanto en técnicas experimentales como en computación permiten por primera vez, tener acceso a las fases iniciales del comportamiento plástico de los metales a escala nanométrica. Comienzan a vislumbrarse ciertos procesos relacionados con la nucleación de dislocaciones bajo las huellas de la nanoindentación, pero todavía hay discrepancias importantes respecto a la interpretación de los resultados experimentales, además de limitaciones en las capacidades de cálculo para conseguir simular sistemas más realistas. En particular, no existe una prueba clara de la correlación entre los saltos en la zona plástica de las curvas de fuerza frente a penetración y la emisión de determinadas configuraciones de defectos.

En este trabajo tratamos de avanzar en esta correlación haciendo un estudio de los procesos de deformación plástica en la superficie de Au(001) en sus fases iniciales empleando un microscopio de efecto túnel (STM). Mostraremos que los defectos generados en torno a las nanoindentaciones (realizadas con la misma punta del microscopio) son configuraciones de dislocaciones y presentaremos unos modelos basados en la teoría de dislocaciones en el continuo que nos permiten una caracterización detallada de estos defectos y de su distribución espacial. Asimismo, demostraremos que es posible controlar de forma individual la generación y posterior movimiento de tales dislocaciones. Conjuntamente con experimentos de nanoindentación con AFM, discutiremos cómo es posible asociar estas configuraciones de dislocación a las discontinuidades detectadas en las curvas de fuerza frente a desplazamiento. El

procedimiento de nanoindentación controlada con STM nos permite analizar además el comportamiento mecánico de la superficie en las proximidades del límite elástico y empleando el modelo de contacto de Hertz realizar una estimación cuantitativa de éste último. Estudiaremos también la estabilidad de las configuraciones de dislocaciones y la compararemos con la estabilidad de otras configuraciones de defectos, por ejemplo, las obtenidas por bombardeo iónico.

1.2. Redes de dislocaciones y fabricación de nanoestructuras

Las dislocaciones no tienen una importancia exclusivamente relacionada con las propiedades mecánicas de un material concreto. La interfaz entre dos materiales que forman una estructura más compleja puede originar la formación de dislocaciones. Ya en 1949, Frank y van der Merwe [46] sugirieron que la tensión inducida por el desajuste en la interfaz podía liberarse a través de la formación de dislocaciones de desajuste (*misfit dislocations*). Estas dislocaciones de desajuste no sólo afectan a las propiedades mecánicas o de adhesión, sino también a las propiedades electrónicas. La aparición de estas dislocaciones tiene una gran importancia aplicada, ya que la fabricación de láminas delgadas sobre diversos sustratos es habitual en numerosas aplicaciones tecnológicas. A lo largo de los años 80, el mayor esfuerzo de investigación se dedicaba a encontrar las condiciones de deposición que aseguraban un crecimiento capa a capa de la lámina depositada y la aparición de estructuras (reconstrucción superficial, crecimiento 3D con pequeños cristales o la formación de redes de dislocaciones) inducidas para liberar las tensiones en la interfaz se consideraba un efecto no deseado. Sin embargo, más recientemente se ha despertado interés en algunas de estas estructuras porque muestran unos tamaños en la escala nanométrica, una cierta uniformidad y una tendencia al orden. Estas propiedades se conocen normalmente como auto-ensamblado, cuando la formación de estructuras de crecimiento tiene una distribución de tamaños en un rango estrecho y auto-organización, si además muestran una tendencia a formar estructuras ordenadas. Ésta es una de las metodologías seguidas en nanotecnología con la finalidad de crear nanoestructuras superficiales¹³. Este tipo de mecanismos tienen lugar en el crecimiento heteroepita-

Dislocaciones de desajuste y nanoestructuras semiconductoras

¹³Otra metodología para fabricar nanoestructuras se basa en el empleo de las microscopias de proximidad (SPM) para la manipulación de átomos individuales o para 'escribir' las estructuras a escala atómica o nanométrica, utilizando la propia punta del microscopio. En este sentido se han realizado numerosos avances para incrementar la velocidad de estos procesos de escritura ([47] y referencias en él). Mientras que el procedimiento basado en las microscopias de proximidad es capaz de controlar muy bien el tamaño y la forma de la nanoestructura, el procedimiento de

1.2. Redes de dislocaciones y fabricación de nanoestructuras

xial de numerosos semiconductores. En el sistema SiGe/Si(001) se ha demostrado que el tamaño y la disposición de las nanoestructuras puede controlarse ajustando el ángulo de corte (*miscut angle*) respecto a las direcciones compactas del sustrato, la concentración de Ge, el grosor de la capa de SiGe que se crece y las condiciones de crecimiento [47]. Los primeros mecanismos que liberan la tensión son la reconstrucción superficial y la formación de escalones así como islas 3D. Todas ellas son resultado de procesos elásticos. Cuando se sobrepasa un grosor crítico de la capa de SiGe, no son suficientes y se forman las dislocaciones de desajuste, comenzando los procesos plásticos. El valor concreto del grosor depende de la concentración de Ge. Si se depositan láminas de $\text{Si}_{0.55}\text{Ge}_{0.45}$ de un espesor de 2.5 nm sobre superficies escalonadas¹⁴ de Si(001) se pueden generar estructuras con ondulaciones periódicas denominadas *ripples*¹⁵; mientras que se pueden obtener nanoestructuras constituidas por una matriz de puntos cuánticos, como un tablero de ajedrez con pirámides de base rómbica, si se depositan láminas de 80 nm de $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ sobre una superficie escalonada de Si(001) con una orientación distinta al ejemplo anterior. En este caso se ha formado una red de dislocaciones que se cruzan debido al mayor grosor de la lámina depositada. El resultado son unas estructuras de crestas y valles, que además resultan ser más regulares y ordenadas si durante el crecimiento se bombardea la superficie con un haz de iones de Si^+ .

Estos fenómenos no se han limitado a los semiconductores y están presentes cuando se depositan láminas de metales sobre otros metales. En este caso, el empleo del STM permite una gran resolución, pudiendo observarse la formación de dislocaciones cuando se realizan deposiciones de unas pocas monocapas sobre el sustrato metálico. En Ag sobre Pt(111) [51] y Cu sobre Ru(0001) [52], la deposición de menos de 4 monocapas (ML) da lugar a la formación de dislocaciones de desajuste. En el caso de Au sobre Ni(111) [53] las dislocaciones de desajuste se formaban en el sustrato y no en la lámina depositada, como en los dos casos anteriores. Ag sobre Ru(0001) [54] muestra una estructura extremadamente regular cuando se depositan 2 ML o más de Ag¹⁶. El resultado, además de la regularidad

Redes de dislocaciones y nanoestructuras en metales

auto-ensamblado no es tan preciso pero tecnológicamente es más simple y más económico.

¹⁴Estas superficies escalonadas tienen un interés adicional en el caso de monocristales metálicos, por las modificaciones de las propiedades electrónicas que inducen los escalones (confinamiento de los estados electrónicos superficiales) [48]. Adicionalmente, la deposición metálica sobre las superficies escalonadas de diferentes monocristales metálicos favorece la formación de estructuras periódicas [49] o nanohilos [50].

¹⁵Como veremos más adelante, mediante bombardeo iónico se pueden crear estos ripples en las superficies de metales, semiconductores y aislantes.

¹⁶Esta red de dislocaciones es una estructura compleja constituida por tres redes superpuestas formadas por dislocaciones parciales de Schockley y dislocaciones de borde que emergen hacia la

del patrón formado, es un sistema muy eficiente de reducción de tensiones en la interfaz.

Una aplicación posible de las redes de dislocaciones se encuentra en el almacenamiento de datos magnético. Por ejemplo, se ha conseguido una red ordenada de puntos cuánticos de Fe, resultado del crecimiento auto-organizado de islas de Fe sobre una segunda monocapa de Cu sobre un sustrato de Pt(111) [55]. La densidad de las islas de Fe excede en casi dos órdenes de magnitud a la habitualmente lograda con técnicas de litografía con haces de electrones. Al depositar la segunda monocapa de Cu se forma una red triangular de dislocaciones de desajuste. Esta estructura de dislocaciones es fuertemente repulsiva a la difusión de adátomos y las islas de Fe nuclean entre las dislocaciones.

Nanoestructuras
y reconstrucción
superficial

Las dislocaciones de desajuste no son las únicas formas de generar redes ordenadas y de hecho la propia superficie reconstruida¹⁷ puede servir para realizar deposiciones que den lugar a puntos cuánticos u otras nanoestructuras. Con las aplicaciones a materiales y dispositivos magnéticos en mente, se han depositado aglomerados (*clusters*) de Co y Ni sobre la superficie reconstruida de Au(111) [56], [57]. La reconstrucción *herringbone* o en zigzag de la superficie Au(111), separa dominios *fcc* y *hcp* mediante dislocaciones parciales situadas bajo la primera capa atómica. En los hombros de la reconstrucción hay dislocaciones puntuales que emergen hacia la última capa. Estas últimas dislocaciones actúan como puntos de nucleación de átomos de Co o de Ni¹⁸. Esta superficie reconstruida en zigzag del Au(111) se emplea también para favorecer la auto-organización de moléculas orgánicas adsorbidas [58], [59]. Las aplicaciones en catálisis también parecen prometedoras, puesto que los puntos de emergencia de las dislocaciones suelen mostrarse más reactivos. Usando nuevamente como sustrato la superficie de Au(111) se ha intentado dilucidar a escala atómica la función como precursores del Co y Ni en los procesos de reducción de azufre de los combustibles fósiles [60]. Por otro lado, las propias redes de dislocaciones pueden verse alteradas por la adsorción de gases. Por ejemplo, la adsorción de S y O sobre dos monocapas de Cu sobre Ru(0001) incrementan el número de dislocaciones que emergen en la superficie [61]. Algunos de los mecanismos anteriormente mencionados se pueden explicar mediante mecánica de medios continuos [47], modelos del tipo Frenkel-Kontorova [46], [62] y simulaciones atomísticas [53], [54], [58].

superficie (*threading dislocations*).

¹⁷Las superficies se reconstruyen para reducir la tensión superficial del material. Tras la reconstrucción, la distribución de tensiones en la superficie es anisótropa.

¹⁸En este proceso hay un intercambio de átomos de Au con los de Co y Ni. Posteriormente, sobre núcleos iniciales de Co o Ni se forman los aglomerados.

1.2. Redes de dislocaciones y fabricación de nanoestructuras

Un tercer procedimiento tanto de generación de dislocaciones como de formación de nanoestructuras es el bombardeo iónico. En el contexto del presente trabajo, el bombardeo iónico constituye una técnica complementaria a la nanoindentación, pues es capaz de crear un mismo tipo de configuración de dislocación¹⁹ combinando el bombardeo iónico con un calentamiento suave (~ 600 °C) de la superficie de Au(001) [63], a la vez que es capaz de generar otras clases de defectos [64].

Dislocaciones y bombardeo iónico de superficies

La técnica de bombardeo iónico modifica superficialmente los materiales a través del impacto de iones de gases nobles con energías variables entre los cientos de eV y varios KeV. Una comprensión detallada de los procesos de daño superficial es de gran interés puesto que el bombardeo iónico se usa habitualmente para un gran número de procesos de interés en Ciencia de Materiales y Nanotecnología, entre otros: i) como procedimiento de limpieza superficial, ii) como técnica analítica de superficies (*depth profiling*), iii) para producir láminas delgadas con propiedades específicas o en combinación con la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE) para mejorar la calidad de las mismas y iv) en el proceso de fabricación de láminas utilizando directamente los átomos expulsados por el bombardeo iónico (*sputtering*) para depositarlos sobre un sustrato.

Las superficies modificadas por bombardeo iónico se espera que sean útiles como catalizadores en algunas reacciones químicas [65] y como sustratos para la fabricación de láminas magnéticas con características de imanación peculiares [66]. Probablemente la aplicación más prometedora sea la generación de estructuras ordenadas de tamaño nanométrico en las superficies de los materiales de forma práctica y económica. Recientemente, se ha mostrado la capacidad de esta técnica para generar nanoestructuras, específicamente redes ordenadas de puntos semiconductores, con aplicaciones en microelectrónica [67], [68]. Se ha observado la formación de ondulaciones periódicas (*ripples*) en óxidos [69], semiconductores [70] y monocristales metálicos [71]. Por otra parte, y también en monocristales metálicos, se han producido estructuras periódicas que revelan la simetría del sustrato, sin relación alguna con la dirección de haz, así: cuadradas en Cu(001) [72] y en Au(001) [73], y hexagonales en Pt(111) [74] y Cu(111) [75]. En cambio, tanto en Cu(110) como en Ag(110) [71] se podía modificar la orientación de los ripples aumentando la temperatura durante el bombardeo y pasar por un estado intermedio con montículos de simetría cuadrada. También, se ha observado un estado intermedio con pirámides de tamaños nanométricos y una transición a los ripples controlando la temperatura, la energía y el flujo iónico en Cu(110) y Rh(110) [76]. La evolución de la rugosidad está determinada por un balance entre el daño producido por el bombardeo iónico

Generación de nanoestructuras por bombardeo iónico

¹⁹Denominamos *mesa* a esta configuración de dislocación y trataremos de ella en profundidad en el Capítulo 3.

y la difusión superficial (y dentro de un intervalo temporal definido puede crearse una estructura de altura periódica (ripple)) [77]. Este modelo es adecuado para sólidos amorfos pero en metales es necesario introducir nuevos términos de difusión de vacantes y adátomos más realistas, así como tener en cuenta la anisotropía en dicho proceso difusivo. Por otra parte, se ha mostrado [74] la creación de un gran número de adátomos en una superficie durante el bombardeo iónico y experimentos realizados en Al(111) e Ir(111) [78] a bajas dosis y en determinadas condiciones (que dependen del gas noble empleado para bombardear la superficie), revelan la formación de nuevas capas atómicas antes de que mayores dosis comiencen a crear islas de vacantes y finalmente cráteres. Desde el punto de vista teórico, la producción de adátomos fue predicha [79] mediante simulaciones de dinámica molecular y también un modelo sencillo basado en este tipo de simulaciones consigue explicar las observaciones [80]. La idea central es que la transferencia de energía de los iones incidentes a los átomos de la superficie provoca que un pequeño volumen próximo a la superficie se funda (esta transferencia es más eficiente si el gas noble tiene un número atómico mayor). El material fluye hacia la superficie, y en su enfriamiento deposita islas de adátomos. En el pequeño volumen se han generado vacantes. Cuando el bombardeo continúa hay un momento en que no pueden seguir creándose estos pequeños volúmenes líquidos y por tanto, deja de producirse este fenómeno. Hay una saturación de las vacantes en la superficie y se ha alcanzado un máximo de adátomos en superficie. Posteriormente, comenzará a tener lugar el proceso normal de daño por bombardeo. Este fenómeno puede ser importante en la fabricación de láminas delgadas de ambos metales Al(111) e Ir(111) mediante técnicas que introduzcan haces iónicos en su proceso de deposición.

Mecanismos de creación de defectos y difusión superficial

Toda esta variedad de estructuras muestra las posibilidades de la técnica y también las complejidades de los procesos que tienen lugar en su formación. Diferentes modelos [77], [80], [81], han intentado explicar los mecanismos subyacentes (distintos de los que tienen lugar en el volumen) y algunas simulaciones teóricas [82] han tenido éxito en la predicción de las estructuras ordenadas. La comparación de estos modelos con las observaciones experimentales requiere un conocimiento adecuado de la estabilidad de las configuraciones de defectos generados y de su posible evolución con el tiempo. Algunos datos existentes al respecto contribuyen a este conocimiento ([71] y [83]). La estructura de ripples observada en [71] era estable a baja temperatura, mientras que se suavizaba significativamente en un intervalo de una hora a temperatura ambiente. La evolución temporal de la morfología superficial durante el bombardeo fue analizada por técnicas de difracción de rayos X [83], aunque los procesos tanto de creación de adátomos y vacantes por los iones incidentes en la superficie del metal como su difusión, no se comprenden completamente.

1.2. Redes de dislocaciones y fabricación de nanoestructuras

En el presente trabajo analizamos la evolución de los defectos generados en diferentes condiciones de medida por bombardeo iónico (a bajas energías) de la superficie de Au(001). Mostraremos que dentro del rango de dosis estudiado, un buen número de los defectos creados no son estables y que existen complejos fenómenos de difusión anisótropa, a la vez que comparamos las características de los defectos creados por bombardeo iónico con los creados por nanoindentación.

La organización de esta memoria es la siguiente: El Capítulo 2, muestra el sistema experimental en el que se ha trabajado y las principales técnicas empleadas, así como la metodología teórica seguida. En los Capítulos 3 y 4 se caracterizan experimentalmente y mediante modelos de teoría de dislocaciones en el continuo, los defectos generados por nanoindentación y su movimiento controlado mediante nanoindentaciones adicionales. El Capítulo 5 se focaliza en la dinámica de los defectos creados por bombardeo iónico, especialmente en relación con el comportamiento de los defectos producidos por nanoindentación. Los fenómenos iniciales de plasticidad son tratados en profundidad en el Capítulo 6 y correlacionados mediante experimentos de AFM con las configuraciones de dislocación previamente analizadas en los Capítulos 3 y 4. Además, se incluye una estimación del límite elástico para la superficie del Au. Finalmente, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones más importantes del trabajo de investigación llevado a cabo.

Organización de la memoria

Bibliografía

- [1] O. Rodríguez de la Fuente, J.A. Zimmerman, M.A. González, J. de la Figuera, J.C. Hamilton, W.W. Pai y J.M. Rojo, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 036101 (2002); O. Rodríguez de la Fuente, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [2] M.F. Ashby y D.R.H. Jones en *Engineering Materials 2nd ed.*, (Butterworth Heinemann, 1996).
- [3] W.D. Callister, en *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, (Reverté, S.A., 1997).
- [4] J. Frenkel, *Z. Phys.*, **37**, 572 (1926).
- [5] J.P. Hirth y J. Lothe en *Theory of Dislocations*, (McGraw-Hill, 1968).
- [6] E. Orowan, *Z. Phys.*, **89**, 605, 634 (1934); M. Polanyi, *Z. Phys.*, **89**, 660 (1934); G.I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. A*, **145**, 362 (1934).
- [7] J.M. Burgers, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap.*, **42**, 293, 378 (1939).
- [8] F.C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 48, 67 (1949).
- [9] P.B. Hirsch, R.W. Horne y M.J. Whelan, *Phil. Mag.*, **1**, 677 (1956); J.C. Fisher y col. (eds.) en *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, (Wiley, New York, 1957).

-
- [10] G.T. Hahn, *Acta Met.*, **10**, 727 (1962); W.G. Johnston y J.J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **30**, 129 (1959); A.H. Cottrell, en *Relation between Structure and Mechanical Properties of Metals*, (H.M. Stationery Office London, 1963).
- [11] W.G. Johnston y J.J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **30**, 129 (1959); D.F. Stein y J.M. Low, *J. Appl. Phys.*, **31**, 362 (1960).
- [12] F.R.N. Nabarro, en *The theory of Crystal Dislocations*, (Dover, New York, 1987).
- [13] J.B. Pethica, R. Hutchinson y W.C. Oliver, *Phil. Mag. A*, **48**, 593 (1983).
- [14] W.C. Oliver y G.M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).
- [15] K.L. Johnson, en *Contact Mechanics*, (Cambridge University Press, 1985).
- [16] *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1999), 2196-2344. Diversos artículos que tratan sobre microindentación (o nanoindentación, según el caso).
- [17] N. Gane y F. P. Bowden, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1432 (1968).
- [18] A. Joffé, M. W. Kirpitschewa y M.A. Lewitsky, *Z. Phys.*, **22**, 286 (1924).
- [19] P.A. Rehbinder, *Nature*, **159**, 866 (1947).
- [20] W.W. Gerberich, D.E. Kramer, N.I. Tymiak, A.A. Volinsky, D.F. Bahr y M.D. Kriese, *Acta Mat.*, **47**, 4115 (1999).
- [21] J.E. Gordon, en *The New Science of Strong Materials or Why You Don't Fall through the Floor*, (Penguin Books, London, 1976).
- [22] P.F.M. Terán-Arce, G. Andreu Riera, P. Gorostiza y F. Sanz, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 839 (2000); J. Fraxedas, S. García-Manyes, P. Gorostiza y F. Sanz, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **99**, 5228 (2002).
- [23] U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, R.J. Colton, *Science*, **248**, 454 (1990).
- [24] S. Bec, A. Tonck, J.M. Georges, E. Georges y J.L. Loubet, *Phil. Mag. A*, **74**, 1061 (1996).
- [25] P. Tangyunyong, R.C. Thomas, J.E. Houston, T.A. Michalske, R.M. Crooks y A. J. Howard, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3319 (1993).

Bibliografía

- [26] D.M. Schaefer, A. Patil, R.P. Andres y R. Reifenberger, *Phys. Rev. B*, **51**, 5322 (1995).
- [27] S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleodden y W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B*, **55**, R16057 (1997).
- [28] T.A. Michalske y J.E. Houston, *Acta Mater.*, **46**, 2 (1998).
- [29] J.D. Kiely y J.E. Houston, *Phys. Rev. B*, **57**, 12588 (1998).
- [30] B. Kracke y B. Damaschke, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 361 (2000).
- [31] A. Gouldstone, H.J. Koh, K.Y. Zeng, A.E. Giannakopoulos y S. Suresh, *Acta Mater.*, **48**, 2277 (2000).
- [32] J. Li, K.J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip y S. Suresh, *Nature*, **418**, 307 (2002).
- [33] K.J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip y S. Suresh, *Phys. Rev. B*, **67**, 104105 (2003).
- [34] D. Christopher, R. Smith y A. Richter, *Nanotechnology*, **12**, 372 (2001).
- [35] R. Smith, D. Christopher, S.D. Kenny, A. Richter y B. Wolf, *Phys. Rev. B*, **67**, 245405 (2003).
- [36] C.L. Kelchner, S.J. Plimpton y J.C. Hamilton, *Phys. Rev. B*, **58**, 11085 (1998).
- [37] J.A. Zimmerman, C.L. Kelchner, P.A. Klein, J.C. Hamilton y S.M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 165507, (2001).
- [38] A. Gannepalli y S.K. Mallapragada, *Phys. Rev. B*, **66**, 104103 (2002).
- [39] Y.R. Jeng, C.M. Tan, *Phys. Rev. B*, **69**, 104109 (2004).
- [40] E.B. Tadmor, M. Ortiz y R. Phillips, *Philos. Mag. A*, **73**, 1529 (1996).
- [41] E.B. Tadmor, R. Miller, R. Phillips y M. Ortiz, *J. Mater. Res.*, **14**, 2233 (1999).
- [42] J.Knap y M. Ortiz, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 226102 (2003).
- [43] E.T. Lilleodden, J.A. Zimmerman, S.M. Foiles, W.D. Nix, *J. Mech. Phys. Solids*, **51**, 901 (2003).
- [44] V.B. Shenoy, R. Miller, E.B. Tadmor, R. Phillips y M. Ortiz, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 742 (1998).

- [45] D. Feichtinger, P.M. Derlet y H. Van Swygenhoven, *Phys. Rev. B*, **67**, 024113 (2003).
- [46] F.C. Frank y J.H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. London*, **198**, 205 (1949).
- [47] C. Teichert, *Phys. Rep.*, **365**, 335 (2002).
- [48] O. Sánchez, J.M. García, P. Segovia, J. Alvarez, A.L. Vázquez de Parga, J.E. Ortega, M. Prietsch y R. Miranda, *Phys. Rev. B*, **52**, 7894 (1995); A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Pérez-Dieste, V. Repain, S. Rousset, F.J. García de Abajo y J.E. Ortega, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 107601 (2001); A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Repain, S. Rousset, K.N. Altmann, F.J. Himpsel, Yu.M. Koroteev, E.V. Chulkov, F.J. García de Abajo y J.E. Ortega, *Phys. Rev. B*, **66**, 245419 (2002).
- [49] A.R. Bachmann, A. Mugarza, J.E. Ortega y S. Speller, *Phys. Rev. B*, **64**, 153409 (2001); A.R. Bachmann, S. Speller, A. Mugarza y J.E. Ortega, *Surf. Sci.*, **526**, L143 (2003); J. Lobo, E.G. Michel, A. R. Bachmann, S. Speller, J. Kuntze y J. E. Ortega, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 137602 (2004).
- [50] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke y K. Kern, *Phys. Rev. B*, **61**, 2254 (2000).
- [51] H. Brune, H. Röder, C. Boragno y K. Kern, *Phys. Rev. B*, **49**, 2997 (1994).
- [52] G.O. Pötschke y R.J. Behm, *Phys. Rev. B*, **44**, 1442 (1991); C. Gunther, J. Vrijmoeth, R.Q. Hwang, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 754 (1995); J. de la Figuera, A.K. Schmid, N.C. Bartelt, K. Pohl y R.Q. Hwang, *Phys. Rev. B*, **63**, 165431 (2001).
- [53] J. Jacobsen, L.P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, T. Rasmussen, K.W. Jacobsen y J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 489 (1995).
- [54] R.Q. Hwang, J.C. Hamilton, J.L. Stevens y S.M. Foiles, **75**, 4242 (1995); W.L. Ling, J. de la Figuera, N.C. Bartelt, R.Q. Hwang, A.K. Schmid, G.E. Thayer y J.C. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 116102 (2004).
- [55] H. Brune, M. Giovannini, K. Marcella y K. Kern, *Nature*, **394**, 451 (1998).
- [56] B. Voigtländer, G. Meyer y N.M. Amer, *Phys. Rev. B*, **44**, 10354 (1991); W. G. Cullen y P.N. First, *Surf. Sci.*, **420**, 53 (1999); I. Chado, S. Padovani, F. Scheurer y J.P. Bucher, *Appl. Surf. Sci.*, **164**, 42 (2000).

- [57] O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel y J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2769 (1999).
- [58] J. Weckesser, A. De Vita, J.V. Barth, C. Cai y K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 096101 (2001).
- [59] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.D. Schneider, M. Wühn, C. Wöll y R. Berndt, *Surf. Sci.*, **444**, 199 (2000).
- [60] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe y F. Besenbacher, *J. Catal.*, **197**, 1 (2001); J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard y F. Besenbacher, *J. Catal.*, **224**, 94 (2004).
- [61] J. de la Figuera, K. Pohl, A.K. Schmid, N.C. Bartelt y R.Q. Hwang, *Surf. Sci.*, **415**, L993 (1998); J. de la Figuera, K. Pohl, A.K. Schmid, N.C. Bartelt y R.Q. Hwang, *Surf. Sci.*, **433**, 93 (1999).
- [62] J.C. Hamilton y S.M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 882 (1995).
- [63] F. El Gabaly, R. Miranda y J. de la Figuera, *Phys. Rev. B*, **70**, 012102 (2004).
- [64] O. Rodríguez de la Fuente, M.A. González y J.M. Rojo, *Phys. Rev. B*, **63**, 085420 (2001).
- [65] T. Zambelli, J. Winterlin, J. Trost y G. Ertl, *Science*, **273**, 1688 (1996).
- [66] S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995).
- [67] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt y H.L. Hartnagel, *Science*, **285**, 1551 (1999).
- [68] R. Gago, L. Vázquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros, J.M. Albella, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3316 (2001).
- [69] T.M. Mayer, E. Chason y A.J. Howard, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1633 (1994).
- [70] E. Chason, T.M. Mayer, B.K. Kellerman, D.T. McIlroy y A.J. Howard, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3040 (1994).
- [71] S. Rusponi, C. Boragno y U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2795 (1997); S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno y U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2735 (1998); S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno y U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4184 (1998).

-
- [72] M. Ritter, M. Stindtmann, M. Farle y K. Baberschke, *Surf. Sci.*, **348**, 243 (1996).
- [73] E. Carrasco, O. Rodríguez de la Fuente, M.A. González y J.M. Rojo, *Eur. Phys. J. B*, **40**, 421 (2004).
- [74] Th. Michely y G. Comsa, *Phys. Rev. B*, **44**, 8411 (1991); C. Teichert, M. Hohage, Th. Michely y G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1682 (1994); Th. Michely y C. Teichert, *Phys. Rev. B*, **50**, 11156 (1994).
- [75] J. Naumann, J. Osing, A.J. Quinn y I.V. Shevts, *Surf. Sci.*, **388**, 212 (1997).
- [76] A. Molle, F. Buatier de Mongeot, A. Molinari, F. Xiarding, C. Boragno y U. Valbusa, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 256103 (2004).
- [77] R. Cuerno, H.A. Makse, S. Tomassone, S.T. Harrington y H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4464 (1995).
- [78] C. Busse, H. Hansen, U. Linke y Th. Michely, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 326 (2000); A. Petersen, C. Busse, C. Polop, U. Linke y Th. Michely, *Phys. Rev. B*, **68**, 245410 (2003).
- [79] R.P. Webb y D.E. Harrison, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1478 (1983); H. Gades y H.M. Urbassek, *Phys. Rev. B*, **50**, 11167 (1994).
- [80] M. Ghaly y R.S. Averback, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 364 (1994); M. Ghaly, K. Nordlund y R.S. Averback, *Philos. Mag. A*, **79**, 795 (1999).
- [81] R.M. Bradley y J.M.E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 2390 (1988); R. Cuerno y A.L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4746 (1995).
- [82] G. Carter y V. Vishnyakov, *Phys. Rev. B*, **54**, 17647 (1997); L. Golubović, A. Levandovsky y D. Moldovan, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 266104 (2002).
- [83] C. Boragno, F. Buatier, G. Constantini, A. Molle, D. de Santics, U. Valbusa, F. Borgati, R. Felici y S. Ferrer, *Phys. Rev. B*, **68**, 094102 (2003).

CAPÍTULO 2

Sistema experimental y Métodos de cálculo

Los resultados experimentales que se presentarán en capítulos posteriores han sido obtenidos en el sistema de ultra-alto vacío que a continuación se muestra. Se describen las principales técnicas de análisis de superficies que lo conforman, dedicando una mayor extensión a la microscopia de efecto túnel por su especial importancia en el desarrollo de este trabajo. Posteriormente, se tratan los procedimientos seguidos para la modificación de la superficie de Au(001): nanoindentación y bombardeo iónico, dedicando especial atención a nuestros desarrollos originales. Finalmente, y dado que un análisis más completo de los resultados obtenidos requiere cálculos basados en la teoría de dislocaciones en el continuo, se incluye una sección que explica la metodología teórica empleada.

2.1. Dispositivo experimental

2.1.1. Sistema de ultra-alto vacío

Todos los resultados experimentales mostrados en esta memoria, se han obtenido en el sistema de ultra-alto vacío I del Laboratorio de Física de Superficies del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid. Imágenes del sistema experimental se muestran en la Figura 2.1, donde pueden verse varias vistas de la cámara. A continuación, se describen los principales elementos del sistema y la instrumentación típica de Ciencia de Superficies con los que está equipado.

Bombas de vacío y medidores de presión

El sistema de bombeo de la campana de UHV consta de bomba rotatoria, turbomolecular, iónica y una bomba sublimadora de Titanio con temporizador. Tras el horneado de la campana, la presión residual típica en la misma, indicada por el medidor de presión por ionización (*Gauge*), es $\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr. Por otra parte, un espectrómetro de masas cuadrupolar permite analizar la composición de los gases residuales o introducidos en la campana de forma controlada. Lo hemos utilizado también como detector de fugas, aplicando He gas desde el exterior del sistema.

Técnicas de análisis de superficies

Las técnicas de análisis de superficies de las que dispone el sistema son: Difracción de electrones lentos (LEED), Espectroscopía Auger y Microscopia de efecto túnel (STM). Dado que el uso de esta última técnica a lo largo del trabajo desarrollado en esta tesis doctoral ha sido más relevante, se tratará de forma independiente en la sección siguiente.

- **LEED.** Se ha utilizado para comprobar la estructura reconstruida de la superficie de Au(001) antes de introducir la muestra en el STM, para confirmar su limpieza superficial, su ordenamiento y el efecto de la exposición a gases sobre la misma.
- **Espectroscopía Auger.** El equipo consta del cañón de electrones y de un analizador hemisférico, que permiten conocer la composición química superficial con una sensibilidad de $\sim 1\%$. Se ha utilizado para determinar si hay impurezas en la muestra y si existe modificación de su composición superficial por la exposición a gases.

2.1. Dispositivo experimental

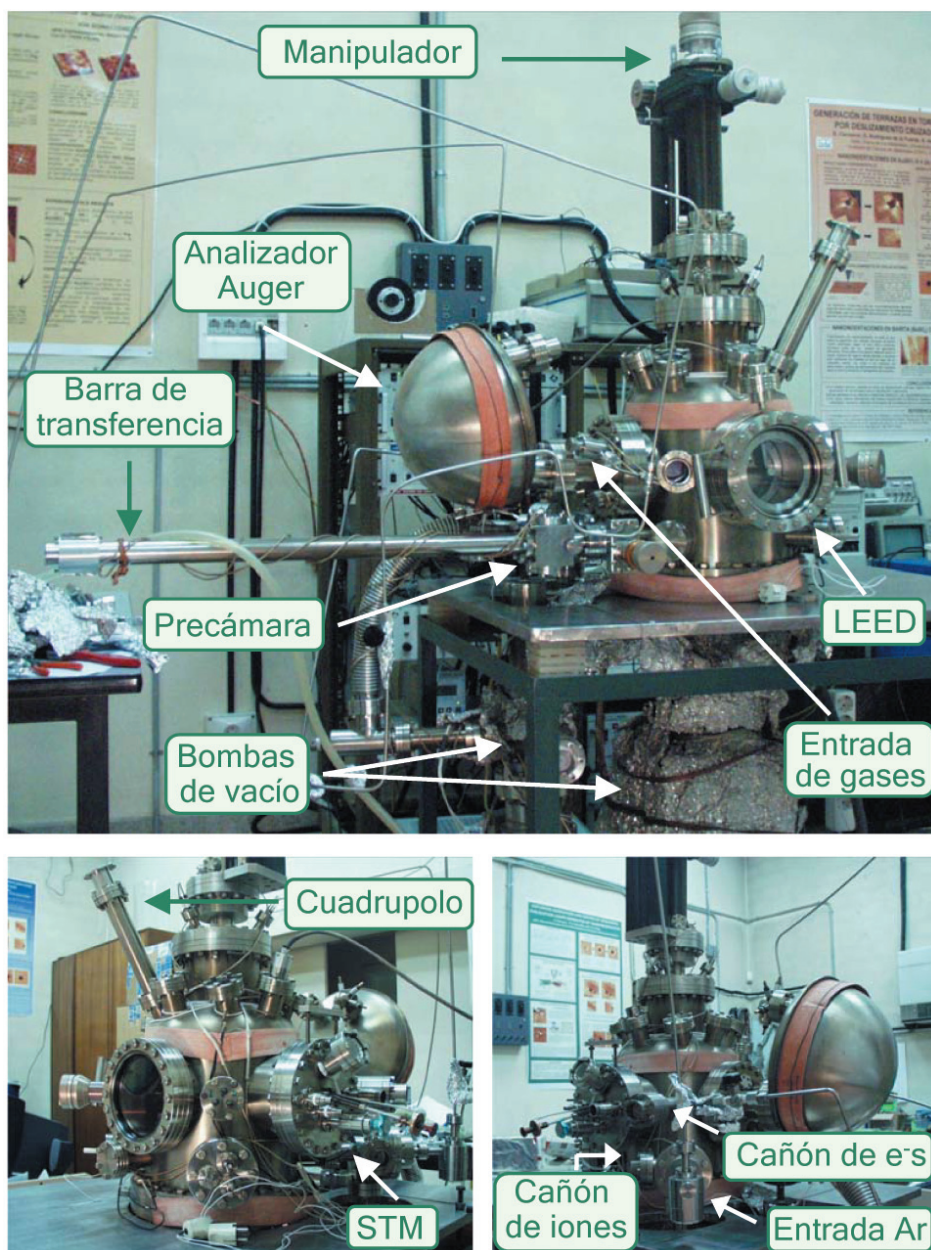


Figura 2.1: Tres vistas diferentes del sistema de ultra-alto vacío I del Laboratorio de Física de Superficies del Departamento de Física de Materiales (UCM). Se indican los principales elementos que lo componen y las técnicas de análisis de superficies con las que está equipado.

Manipulador, barra de transferencia y otros elementos

El manipulador XYZ permite mover la muestra dentro de la campana, ya sea por traslación en las tres direcciones del espacio, por rotación o por inclinación respecto a su eje. Para colocar y sujetar la muestra se diseñó en el laboratorio (y se fabricó en los talleres de investigación de la UCM) una pieza en forma de L, que va acoplada al vástago del manipulador y por la cual, se introduce el portamuestras cilíndrico. Al cilindro portamuestras se sueldan unas tiras de tántalo que sujetan la muestra.

Transferencia de muestras sin alterar el vacío en el sistema

La barra de transferencia magnética con su precámara (diseñadas ambas en el laboratorio) se emplea para introducir muestras en el sistema sin necesidad de romper el vacío existente en la campana. En la precámara se realiza alto vacío (con las bombas rotatoria y turbo molecular) y mediante una llave de puerta se introduce la muestra en la campana. Mediante otra llave se pueden aislar las bombas turbo y rotatoria de la campana, lo que permite hacer vacío de la precámara sin modificar el existente en la campana. Gracias a este aislamiento ambas bombas pueden apagarse (y dejar haciendo vacío en el sistema sólo con la bomba iónica), paso necesario para evitar la transmisión de vibraciones durante las medidas de microscopia túnel.

Aparcamiento para muestras

Otros elementos adicionales son: una válvula para la entrada controlada de gases en la campana, un termopar, una celda de evaporación y un dedo frío (estos últimos de fabricación casera). Durante la tesis se ha diseñado y montado también un 'aparcamiento' portacilindros que permite disponer de más muestras en la cámara. También pueden enfriarse del mismo modo que la muestra colocada en el dedo frío.

Cañón de iones y Sistema de calentamiento

El cañón de iones funciona en el rango de baja y media energía (0.1-5 keV) y se ha utilizado tanto para la limpieza de la muestra (eliminando algunas monocapas por *sputtering*) como para la creación controlada de defectos en la superficie de Au(001). Tiene una válvula de precisión que regula la entrada de gas Argón y un sistema de bombeo diferencial (conectado a la bomba turbomolecular) para evitar que suba la presión en la cámara a valores de $\sim 10^{-5}$ torr o superiores. El cañón posee unas lentes deflectoras a las que se les puede aplicar externamente una tensión y dirigir el haz de iones en una determinada dirección. Asimismo, otras dos lentes controlan la anchura y el foco del haz. La electrónica del cañón también permite medir (con un nanoamperímetro) la corriente iónica. Además de poder medir corriente en muestra, en el propio

Medida directa de la dosis durante el bombardeo con iones Ar^+

2.1. Dispositivo experimental

diseño de la L del manipulador, se incluyó una caja de Faraday (con un orificio de diámetro 0.5 mm por el cual pasa el haz) para medir dosis (como se describe más adelante). Subiendo el manipulador 13 mm, el haz pasa a incidir en el centro de la muestra.

El calentamiento de la muestra se realiza por bombardeo electrónico. En la propia L del manipulador va insertado un filamento (aislado de la estructura metálica por cerámicas aptas para UHV) por el que se hace pasar una corriente <3 A. El portamuestras cilíndrico se coloca a pocos milímetros del filamento, introducido en la L y sujeto a ella, de manera que la muestra se pone a tierra. Al polarizar negativamente el filamento con una tensión de ~ 1 KV, se aceleran los electrones emitidos por éste, que posteriormente colisionan con la parte trasera de la muestra, calentándola.

Bombardeo electrónico para el calentamiento de la muestra

2.1.2. Microscopio de efecto túnel

Desde las primeras imágenes de resolución atómica de la estructura del Si(111)-(7 \times 7) en el espacio real (Binnig, Rohrer, Gerber and Weibel, 1983)¹ [1], la utilización del microscopio de efecto túnel (STM) como herramienta de investigación en los laboratorios de Ciencia de Superficies ha sido creciente y muy significativa. Sus aplicaciones no se han limitado a la Física de Superficies, sino que su uso también se ha ido extendiendo a otras áreas de la Física del Estado Sólido, la Química o la Biología. La importancia de su descubrimiento no sólo radica en la posibilidad de mostrar imágenes de una superficie localmente con gran resolución, sino que también sirve para su manipulación a nivel atómico o para la observación de procesos de forma continua. Adicionalmente, ha sido el origen de toda una familia de microscopios de proximidad que han permitido un acceso al estudio de las propiedades de la materia a escala nanométrica y cuya aportación al desarrollo de la nanotecnología parece que va a ser cada vez más relevante.

El funcionamiento del STM se basa en el fenómeno cuántico denominado efecto túnel. La mecánica cuántica establece una probabilidad no nula para la transmisión de una partícula a través de una barrera de potencial mayor que la energía de la partícula (prohibida por la mecánica clásica). Si se consideran dos electrodos metálicos separados por el vacío -que actúa de barrera- y se aplica una diferencia de potencial V entre ellos, los electrones (de carga e) que se encuentren dentro del

¹Gerd Binnig y Heinrich Rohrer obtuvieron en 1986 el premio Nobel de Física por la invención del microscopio de efecto túnel. Lo compartieron también con Ernst Ruska, por el diseño del primer microscopio electrónico.

rango de energía eV, podrán atravesar dicha barrera, estableciéndose una corriente túnel. La corriente túnel I decae exponencialmente con la anchura d de la barrera

$$I \propto e^{-2kd} \quad (2.1)$$

El microscopio funciona bajo este principio. Una punta conductora muy afilada (que termina en un grupo pequeño de átomos) se acerca a distancias muy pequeñas (del orden de 1 nm o fracciones de éste) de la superficie de una muestra conductora. Al establecerse una diferencia de potencial (denominada también tensión túnel o *bias*) entre punta y muestra, y dependiendo del signo del voltaje aplicado, se producirá una corriente de electrones que fluirá de la punta a la muestra o viceversa, atravesando la región de vacío existente entre ambas. Si se mueve la punta sobre la superficie, se pueden detectar cambios en la corriente que aporten información sobre las características superficiales de la muestra. El microscopio permite obtener imágenes con resolución atómica debido al rápido decrecimiento de la corriente con la distancia (y que hace que la mayor parte de la corriente se canalice a través de unos pocos átomos del ápice de la punta).

La cabeza del microscopio

Durante el desarrollo de este trabajo se han utilizado dos microscopios de efecto túnel, ambos fabricados en nuestro propio laboratorio. El microscopio actualmente en funcionamiento en el sistema se muestra en la Figura 2.2. Éste se basa en el diseño de un microscopio anterior [2].

La cabeza del microscopio consta de dos cilindros piezoeléctricos concéntricos, cuya cara externa está dividida en cuatro sectores. La punta del microscopio va alojada en un portapuntas de acero inoxidable que se inserta por detrás del microscopio y que se mueve solidariamente con el piezo interno. La muestra está fija a un cilindro metálico que se coloca, haciendo uso del manipulador, sobre el soporte de cuarzo pegado al piezoeléctrico externo. Sobre dicho soporte, y pegadas a él, hay dos varillas de carburo de tungsteno que hacen tanto de contacto mecánico con el cilindro de la muestra, como eléctrico (ya que la señal de voltaje túnel se aplica a una de ellas).

El cilindro piezoeléctrico externo se utiliza para realizar dos funciones: la primera, consiste en el acercamiento/alejamiento de la muestra a la punta para la entrada/salida de condiciones túnel; y la segunda, el posicionamiento de la muestra con respecto a la punta para situar a ésta en el punto de la superficie deseado. El acercamiento de la muestra se consigue de forma inercial por el procedimiento denominado de *stick-slip*. La aplicación de una diferencia de potencial entre el sector interior y las cuatro sectorizaciones exteriores del cilindro externo hacen que éste se

Piezo externo
para el acer-
camiento y
posicionamiento
de la muestra

2.1. Dispositivo experimental

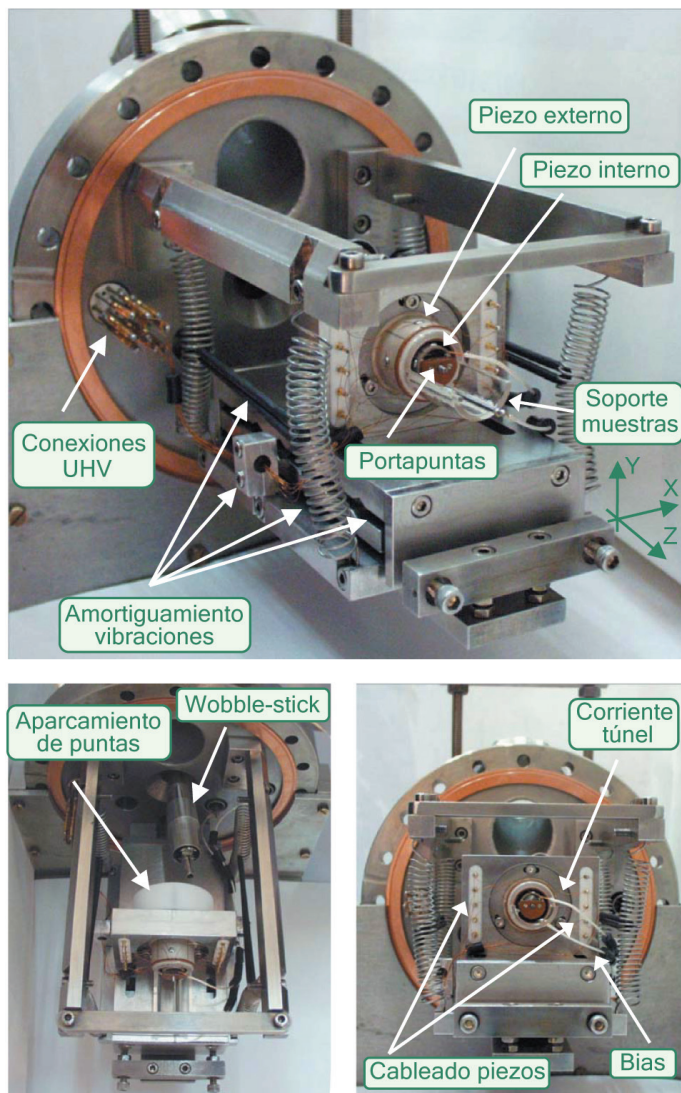


Figura 2.2: Nuevo STM instalado actualmente en el sistema experimental. Los cuatro muelles de acero inoxidable sirven, junto con otras etapas amortiguadoras (ver texto), de aislamiento mecánico durante el proceso de medida. La cabeza del microscopio consta de dos cilindros piezoeléctricos concéntricos. Al piezo externo va pegado una pieza de cuarzo que sirve de soporte para las muestras. La punta del microscopio va alojada en un portapuntas que se introduce con el *wobble-stick* por detrás del piezo interno (ver vista superior). La separación del cableado a los sectores piezoeléctricos en dos etapas (vista frontal) facilita las manipulaciones y chequeos eléctricos, así como el aislamiento de vibraciones.

estire o se contraiga. Una señal de tensión con forma de diente de sierra aplicada al piezoeléctrico hace que se estire rápidamente y se contraiga lentamente, produciendo un movimiento en la dirección z (eje del cilindro). De este modo se mueve el soporte de cuarzo y por deslizamiento sobre las dos varillas, que actúan de raíles, se aproxima el cilindro de la muestra a la punta. Una señal diente de sierra de pendiente opuesta a la anterior hace que la muestra se aleje. Por otra parte, el posicionamiento de la muestra se realiza aplicando tensiones de signos contrarios a los sectores opuestos de la cara externa, lo que consigue deformar el piezo y así producir movimientos de éste en las direcciones x e y .

Piezo interno para barrido de la superficie

El cilindro piezoeléctrico interno realiza el barrido (scan) sobre la muestra. Éste se consigue aplicando señales simétricas tipo diente de sierra a dos sectores externos opuestos ($-x_{scan}, +x_{scan}$) y de forma equivalente, a los otros dos sectores ($-y_{scan}, +y_{scan}$). La imagen se tomará en una dirección (por ejemplo, x) o en la dirección perpendicular (y), dependiendo de a cuál de los pares de sectores se aplique la señal de diente de sierra rápida o lenta. Además, a la cara interna se aplica el voltaje denominado z_{scan} (señal de salida del circuito de realimentación para mantener la punta separada unos pocos angstroms de la muestra).

Aislamiento antivibratorio

Por otra parte, para obtener imágenes con buena resolución es esencial disponer de un aislamiento de las vibraciones mecánicas, que se consigue en parte con un diseño rígido de la cabeza. Adicionalmente es importante introducir unas etapas amortiguadoras, que en este microscopio son dos: las hileras de juntas de vitón entre planchas metálicas sobre las que se apoya la cabeza y cuatro muelles, que cuelgan de unos bastidores sujetos a la brida de ultra-alto vacío, y que soportan el peso del microscopio cuando está desenclavado.

Además de las vibraciones mecánicas, los ruidos eléctricos inducidos con frecuencias de 50 Hz (y múltiplos de ella) pueden afectar a la calidad de las imágenes adquiridas. Dichos problemas surgieron durante el desarrollo de este trabajo y para solventarlos instalamos una tierra para el sistema experimental (independiente de la tierra del edificio) y una nueva distribución de las tierras de los equipos de medida (con un punto de tierra único al que confluyen todas las tierras siguiendo una estructura en forma de árbol).

Cambio de puntas en UHV con manipulador

Otra característica del microscopio que aporta una mayor comodidad de uso es la posibilidad del cambio de puntas sin necesidad de abrir la campana. El cambio de puntas se realiza utilizando un manipulador (*wobble-stick*) desde el exterior. El manipulador tiene una pinza en su extremo que permite sujetar y extraer el portapuntas colocado en el microscopio, dejarlo en un aparcamiento de portapuntas, que va sujeto a la parte trasera de la cabeza del microscopio, y cambiarlo por otro portapuntas con una punta nueva. El aparcamiento de puntas permite tener hasta

2.1. Dispositivo experimental

nueve puntas en la campana, incluyendo la colocada en el interior del microscopio. El cambio de portapuntas se realiza por detrás del microscopio, accediendo con el manipulador, lo que impide ver la punta durante su introducción al interior del microscopio. El riesgo de daño de la punta queda mitigado mediante el alineamiento del manipulador con el eje de los piezos y por las guías añadidas al wobble-stick. Ambas medidas han evitado que se produzca el choque de la punta en un gran número de ocasiones.

Dado que la fabricación del nuevo microscopio fue motivada por el envejecimiento progresivo de los piezoeléctricos y por una serie de problemas eléctricos (ruidos y fugas en la cabeza), hemos introducido una serie de mejoras en el diseño del mismo que posibiliten un mayor aislamiento eléctrico del mismo. Los cilindros piezoeléctricos no van pegados directamente sobre las piezas metálicas del microscopio sino por medio de piezas aislantes de vespel^{®2} y el pegamento utilizado se caracteriza por sus propiedades aislantes³. Los cables de corriente y voltaje túnel son coaxiales⁴ con pantalla conectada a tierra. Las mallas de ambos cables van soldadas a conectores de UHV aislados, de manera que la tierra la toman directamente del punto común de la tierra en la electrónica de control (y no de la campana, evitándose así bucles de tierra). Ambos cables van sujetos con soportes metálicos atornillados a la cabeza para cortar vibraciones mecánicas y presionados con vitones que aíslan la malla del cable coaxial. Estos vitones cumplen una doble función de aislamiento mecánico y eléctrico, ya que la cobertura externa con cable trenzado es conductora. Juntas de vitón adicionales se ponen en otros puntos del recorrido de los cables con la misma finalidad. Para llevar las señales de tensión a los piezoeléctricos se utilizan cables para UHV de 0.12 mm con recubrimiento aislante de kapton[®]. El cableado se realiza en dos etapas: primera, desde las soldaduras a los piezos hasta las soldaduras a los pines de UHV (insertados y pegados en una pieza de teflon[®] introducida a presión en la base metálica de la cabeza); y una segunda, de estos pines con recubrimiento de oro al conector multipin de la brida. Esta disposición tiene varias ventajas: corta vibraciones mecánicas, implica mayor comodidad de manipulación si hay que desmontar alguna pieza del microscopio, dificulta que se desuelde algún cable directamente del piezoeléctrico y facilita comprobaciones eléctricas (ya que todas las conexiones son visibles por delante). Además, los cables van sujetos a la

Mayor aislamiento eléctrico en la cabeza STM

Mejora del cableado de los piezos

²Destaca por su mínima conductividad térmica y eléctrica (conductividad térmica 0.35 W/m·K y resistividad en volumen de $\sim 1 \times 10^{15}$ ohm·cm y en superficie $\sim 1 \times 10^{16}$ ohm).

³EPOTEK-H77, es una resina epoxy compatible con UHV, cuya resistividad es de 1×10^{16} ohm·cm tras curado del pegamento. No desgasifica a presiones $\sim 10^{-10}$ mbar.

⁴KAP3 es compatible con UHV. El vivo está recubierto con kapton[®] y la cobertura externa con cobre trenzado plateado. Su diámetro exterior es de 0.25 mm.

cabeza con un soporte metálico atornillado y presionado con vitones (como los cables de *bias* y corriente) para reducir vibraciones y guiarlos hacia el conector multipin de la brida. Con el objetivo de cancelar ruidos eléctricos, se han trenzado los cables que llevan las señales simétricas ($-x_{scan}, +x_{scan}$) y los que llevan las señales simétricas ($-y_{scan}, +y_{scan}$). Otro aspecto de importancia clave es el contacto de la punta con el cable que lleva la corriente túnel. Este contacto ha sido modificado usando un cable de cobre-berilio (al que se suelda el cable de corriente) que actúa de fleje presionando el portapuntas y mejorando la rigidez del conjunto. Para asegurar dicho contacto e impedir la deformación del fleje, cambiamos el diseño del portapuntas.

Electrónica de control y adquisición de imágenes

La electrónica comercial de control utilizada en este trabajo es de RHK Technology, modelo STM 100. Es una electrónica de adquisición analógica [3] que consta de los siguientes bloques funcionales:

1. Un preamplificador I/V, que permite detectar la corriente túnel, amplificarla (100 mV/nA) y convertirla en una señal de tensión.
2. Un circuito de realimentación (*feedback*), cuya primera fase consta de un amplificador logarítmico para transformar la relación exponencial de la corriente túnel con la distancia, en lineal⁵. La señal de salida de este amplificador se compara con un voltaje de referencia que representa la corriente túnel fijada en la electrónica (*set point*). La diferencia de ambas señales, denominada señal de error, es la que controla el circuito de realimentación. La respuesta del circuito es una señal de tensión, que se aplica al piezo interno (denominada z_{scan}), para mantener la señal de error lo más pequeña posible. La realimentación es negativa, es decir, si la corriente túnel es mayor que el valor prefijado, entonces el voltaje aplicado al piezo z_{scan} tiende a alejar la punta de la superficie y viceversa. Así se alcanza una posición de equilibrio.
3. Un circuito generador de barrido (*scan*), que se encarga de producir las dos señales de barrido (una rápida en una dirección y otra lenta en la dirección perpendicular a la primera, aplicadas a los sectores $\pm x_{scan}$ e $\pm y_{scan}$ del piezo interno). Estas señales permiten, tras seleccionar el área de barrido, el voltaje

⁵Esta linealización de la señal es opcional en la electrónica de nuestro laboratorio. Durante este trabajo no se ha empleado dicha etapa logarítmica (simplemente la corriente túnel es amplificada en 100 mV/nA, antes de pasar a la comparación con la corriente prefijada (*set point*)). No se observan diferencias significativas entre ambas opciones y dado el menor ancho de banda del circuito logarítmico, en barridos más rápidos el mismo fabricante [3] recomienda no usarlo.

2.2. Preparación y caracterización de la muestra y las puntas túnel

túnel y la corriente túnel de referencia, que la punta recorra la zona de la muestra elegida. Mientras la punta se desplaza, el circuito de realimentación, como ya hemos visto, se encarga de variar la distancia entre punta y muestra para mantener la corriente túnel constante. Las magnitudes que se registran son los desplazamientos verticales z que ha tenido que efectuar el piezo interno. La capacidad de reacción del circuito a los cambios de la superficie de la muestra dependen tanto de la velocidad de barrido seleccionada, como de los parámetros que controlan el circuito de realimentación (proporcional e integral) y que son ajustados manualmente. Este modo de operación es el denominado de corriente constante o de "topografía". Todas las imágenes que se presentan en la memoria se han adquirido en este modo de funcionamiento.

Las señales de tensión aplicadas a los distintos sectores de los piezos junto con el voltaje túnel (*bias*) y la corriente túnel⁶ se envían al ordenador (un PC 386) donde son procesadas y digitalizadas, a través de una tarjeta DT21-EZ de Data Translation, Inc. (que también genera las señales analógicas de aproximación y alejamiento de túnel). El software, bajo MS-DOS⁷, empleado para el movimiento de la muestra, la adquisición y presentación de las imágenes túnel⁸, fue programado en el Laboratorio de Superficies de la Universidad Autónoma de Madrid. El posterior tratamiento de las imágenes mostradas en esta tesis se ha realizado con el software gratuito, WSxM de Nanotec Electrónica S.L.

2.2. Preparación y caracterización de la muestra y las puntas túnel

2.2.1. Microscopia electrónica de puntas túnel

La técnica empleada para realizar nanoindentaciones utiliza la misma punta túnel con la que se obtienen las imágenes de microscopia túnel de la superficie objeto de

⁶La electrónica tiene salidas adicionales que permiten monitorizar directamente en un osciloscopio las señales anteriores. Esta posibilidad se ha empleado para registrar las señales de corriente túnel y tensión z_{scan} durante el proceso de indentación.

⁷Actualmente, en un nuevo PC Pentium 4 a 3.12 GHz y 512 Mb de RAM y con una nueva tarjeta de adquisición DT3016 se está llevando a cabo, en nuestro laboratorio, una actualización del software de adquisición para entorno Windows con el objetivo de modernizar y optimizar el proceso de adquisición de imágenes túnel.

⁸Las imágenes se muestran en una escala de brillo, de manera que las regiones más brillantes están asociadas a valores de z más altos (elevaciones) y las regiones más oscuras a valores de z más bajos (depresiones).

estudio; de ahí, la conveniencia de caracterizar lo mejor posible las puntas introducidas en el microscopio.

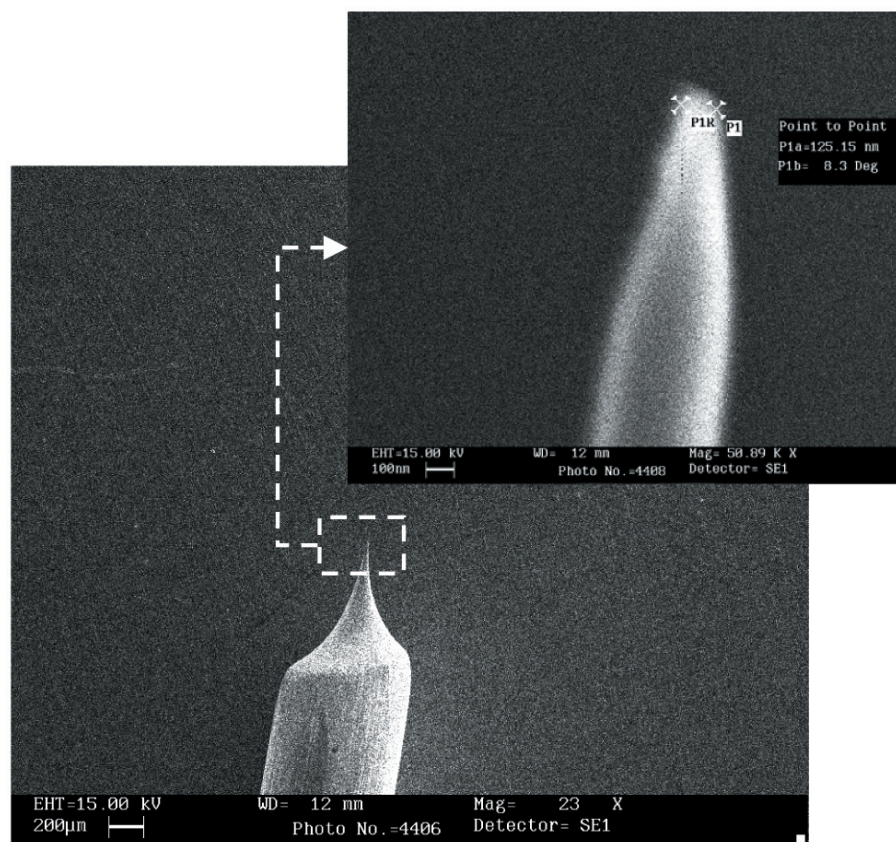


Figura 2.3: Imágenes de microscopía electrónica de las puntas túnel como las utilizadas a lo largo de la tesis. De la última imagen (a 50000 aumentos) se puede apreciar que el radio de esta punta es de aproximadamente 65 nm. El radio más habitual (tras la observación de más de 30 puntas diferentes) se encuentra en torno a los 140 nm.

Preparación electroquímica de puntas

Las puntas se preparan electroquímicamente a partir de varillas de wolframio de 0.8 mm de radio mediante una disolución de hidróxido sódico 1M, aplicando una diferencia de potencial de ~ 4 V (en AC) entre la varilla y un contraelectrodo de acero inoxidable. Posteriormente, se lavan con agua destilada y a continuación, se introducen en metanol o acetona dentro de una cubeta de ultrasonidos para eliminar los restos de sal. Adicionalmente, y en sustitución del método de limpieza

2.2. Preparación y caracterización de la muestra y las puntas túnel

de ultrasonidos, se ha empleado una disolución de ácido fluorhídrico al 20% en la cuál se sumergen las puntas durante 10 minutos. Finalmente se realizan lavados sucesivos con agua destilada para eliminar el ácido. El microscopio electrónico y en menor medida el microscopio óptico permiten confirmar que efectivamente hay una reducción de restos de sal empleando ambos métodos y más eficazmente si se emplea la inmersión en ácido fluorhídrico y agua destilada (y seguramente la eliminación o reducción de óxidos). A continuación, las puntas se introducen en el sistema de ultra-alto vacío, pero sin sometérselas a tratamientos adicionales dentro de la campana.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) LEO STEREOSCAN 440, utilizado para observar las puntas túnel, se encuentra en el Laboratorio de Microscopía del Departamento de Física de Materiales de la UCM. La finalidad de la observación de las puntas túnel con SEM es caracterizarlas a escala nanométrica, y más concretamente, llevar a cabo una estimación del radio del ápice de la punta. De las puntas observadas (un número superior a 30) se ha podido establecer que con mayor frecuencia tenían un radio de ~ 140 nm. Aún así, también se utilizan puntas más agudas con radios menores de 100 nm (ver Figura 2.3). Las puntas con diámetros superiores a $800 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ son rechazadas ya directamente con el microscopio óptico, así como las puntas de formas irregulares o dañadas.

Merece la pena comentar que se suele hacer una distinción entre estas puntas 'macroscópicas' (observadas con el microscopio electrónico) y las puntas con las que se adquieren las imágenes túnel. Éstas últimas son las que permiten obtener resolución atómica y parecen consistir en un grupo pequeño de átomos (o incluso en un único átomo), que se generan en el extremo de la punta macroscópica en algún momento del proceso global (desde la preparación de la punta hasta la entrada en túnel). En esta línea existe la creencia de que las puntas macroscópicas pueden terminar en varias 'nanopuntas'. El rápido decrecimiento de la corriente túnel con la distancia es la que hace que el flujo de electrones se canalice por la 'nanopunta' más próxima a la superficie.

Determinación de los radios de las puntas túnel con SEM

Nanopuntas túnel frente a puntas 'macroscópicas' vistas con SEM

2.2.2. Superficie Au(001) reconstruida (5×20)

Los experimentos de nanoindentación y bombardeo incluidos en esta memoria se han realizado sobre la superficie de Au(001). Esta superficie presenta la reconstrucción denominada (5×20). Primeramente, se observó esta periodicidad con difracción de electrones de baja energía (LEED) por Fedak y col. [4], [5] y posteriormente por microscopía y espectroscopía túnel, Binnig y col. [6] y Kuk y col. [7]. Esta reconstrucción se explica considerando una primera capa de empaquetamiento hexagonal

compacto, similar a las superficies $\{111\}$, que descansa sobre un sustrato cuadrado $\{100\}$, de forma que el origen de esta reconstrucción se encuentra en la tendencia de los átomos de la capa superficial a formar el mayor número posible de enlaces entre ellos, para minimizar la energía del sistema. Cálculos *ab-initio* [8] han mostrado que esta reestructuración de los átomos de la primera capa resulta de un delicado balance energético, favorable en los metales 5d (Ir, Pt y Au), a pesar de la desventaja energética que supone la falta de registro entre la capa hexagonal y el sustrato cuadrado.

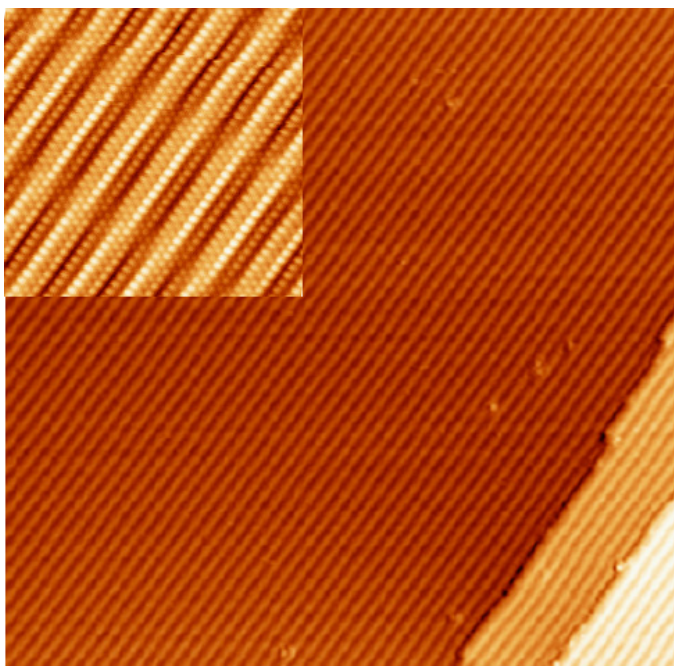


Figura 2.4: Imagen STM ($72 \times 72 \text{ nm}^2$) de la superficie reconstruida y plana de Au(001). Se observan dos escalones monoatómicos y franjas rectilíneas en una dirección $\langle 110 \rangle$ que corresponden a la reconstrucción superficial tal y como se ve a esta escala. En la imagen insertada se muestra la superficie reconstruida con resolución atómica ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) de las franjas anteriores. La anchura de las franjas corresponde a 6 filas atómicas (periodicidad corta de la reconstrucción). Adicionalmente, la superficie presenta otra periodicidad larga en la dirección paralela a las franjas de aproximadamente 27 filas atómicas en este caso. Esta última periodicidad es variable en función de defectos o deformaciones. Cortesía de M.A. González.

2.3. Técnicas de modificación superficial

La preparación de la muestra de Au(001) se lleva a cabo mediante varios ciclos de bombardeo iónico y calentamiento a altas temperaturas (~ 973 K) medidas con un pirómetro digital de infrarrojos. El bombardeo iónico se realiza con iones de Ar^+ a una energía de 600 eV y barriendo un área extensa de la muestra durante varios minutos. El calentamiento posterior reordena la superficie. Tras pocas repeticiones del proceso, se obtiene una superficie limpia y sin defectos, que presenta la reconstrucción $5 \times n$ ($n \simeq 25$) y con terrazas de un tamaño medio superior a los 100 nm, como se comprueba con LEED, espectroscopía Auger y STM.

En la Figura 2.4, se puede ver la apariencia de la superficie limpia y reconstruida de Au(001) en dos imágenes túnel de distinta resolución. A menor resolución, la superficie presenta franjas rectilíneas que siguen una dirección $\langle 110 \rangle$ del cristal. La anchura de cada franja corresponde a seis filas atómicas de la capa hexagonal, como puede apreciarse en la imagen de resolución atómica. Éste es el periodo corto de la reconstrucción, mientras que ≈ 27 filas atómicas (en la dirección perpendicular a la anterior) constituyen el periodo largo (y que corresponden, respectivamente, a periodicidades 5 y 26, relativas a la segunda capa de simetría cuadrada). El valor de la periodicidad larga se ve modificado por la presencia de defectos o deformaciones, aunque su valor habitual está en torno a 20.

2.3. Técnicas de modificación superficial

2.3.1. Bombardeo iónico

El bombardeo con iones de Ar^+ se ha empleado tanto para la limpieza superficial de la muestra como para la producción controlada de defectos en la misma. En este último caso, es esencial asegurar que la dosis iónica recibida sea constante en un área de la muestra superior a la que se explora con el STM. También es de interés poder evaluar dicha dosis así como el flujo de iones.

Para cumplir estos requisitos se realiza un barrido del haz de iones en un área de varios milímetros cuadrados en torno al centro de la muestra. El área de barrido se fija mediante software (programa desarrollado en nuestro laboratorio en C^{++}) y las dos señales de barrido (una rápida, para el barrido horizontal y otra lenta, para el vertical) se generan con una tarjeta PCL-812PG de PC-Labcard. Según el voltaje de las señales de barrido, que se aplican a las placas deflectoras del cañón de iones, se barre el área (rectangular o cuadrada) requerida.

Con el mismo programa se determina la dosis. La señal de corriente procedente de la caja de Faraday se mide con un nanoamperímetro en la electrónica del cañón y se dirige a una entrada de la tarjeta programable. De este modo, se registra la

Creación de defectos por bombardeo iónico

corriente I_{ij}^{CF} en cada punto de barrido $\{i,j\}$. Como el tiempo que permanece el haz en cada punto del área de barrido es constante, la dosis total $D(\text{iones}\cdot\text{cm}^{-2})$ recibida es

$$D = \frac{4T}{e\pi\phi^2} \sum_{ij} I_{ij}^{CF} \quad (2.2)$$

donde T es el tiempo total de barrido, e la carga del electrón y ϕ el diámetro del orificio de la caja de Faraday. El flujo de iones se calcula dividiendo por el tiempo T . Los resultados de estos cálculos se muestran directamente en la pantalla de presentación del programa.

2.3.2. Nanoindentación

Como ya hemos mencionado anteriormente, la técnica de nanoindentación utiliza la propia punta del microscopio con la que se adquieren las imágenes túnel. El procedimiento empleado se explica a continuación.

En condiciones de ultra-alto vacío y tras limpiar la superficie de la muestra, se seleccionan zonas con amplias terrazas donde se realizará la indentación y se adquieren una serie de imágenes, que a su vez, permiten asegurar una resolución y estabilidad suficientes de la punta túnel. Posteriormente, tras fijar unos valores de voltaje y corriente túnel (~ 0.1 nA), y sin barrer la superficie, se desconecta el circuito de realimentación⁹. La tensión aplicada al piezo interno (z_{scan}) pasa a ser cero, de manera que se mantiene en una posición relajada, con su longitud natural, y, por tanto, la punta túnel, que va alojada en su interior, queda inmóvil en dicha posición. En este momento, se procede a acercar la muestra a la punta del microscopio, variando manualmente en la electrónica la tensión z del piezo externo (ajustando el potenciómetro correspondiente) para que se acorte su longitud. Durante este acercamiento, al principio no hay detección de corriente túnel, pero llega un momento en que se produce una subida repentina hasta alcanzar valores, que suelen variar entre los 40 y 105 nA¹⁰, según el caso. En este instante, se ha producido el contacto mecánico entre punta y superficie y se ha efectuado la nanoindentación. Entonces, se procede a retirar la muestra, alargando la longitud del piezo externo. Durante el

Creación de defectos por nanoindentación

⁹Estrictamente hablando, la desconexión del circuito de realimentación no es total y sólo afecta a la parte integradora del lazo de realimentación. Éste y otros aspectos del proceso de nanoindentación, que afectan al contacto entre punta y muestra, se discutirán en el Capítulo 6, sección 6.4.2.

¹⁰El valor de saturación del preamplificador I/V corresponde a 105 nA, siendo éste el máximo valor de corriente detectable.

2.4. Cálculos elásticos

alejamiento, se detecta corriente túnel hasta que de repente hay un descenso brusco a 0 nA, momento en el cual se vuelve a conectar el circuito de realimentación. Posteriormente, se toman imágenes del área indentada, por el procedimiento habitual, para observar la huella y los defectos creados a su alrededor.

2.4. Cálculos elásticos

Conjuntamente a los experimentos de nanoindentación, se han llevado a cabo cálculos de teoría de dislocaciones en el continuo que como veremos, nos permiten dar una explicación de los defectos (configuraciones de dislocaciones) observados en torno a las nanoindentaciones en la superficie de Au(001). La herramienta empleada en los cálculos ha sido el software Mathematica[®], del que se han utilizado tanto sus capacidades de programación y cálculo, como las gráficas para la presentación de los resultados. Los diferentes programas de cálculo se ejecutan en pocos minutos en un ordenador personal Pentium 4 a 2.53 GHz con 512 Mb de RAM bajo Windows.

Teoría de dislocaciones como complemento a los experimentos

Hemos empleado un modelo elástico de dislocaciones cuyas principales características se mencionan a continuación.

Elasticidad lineal e isótropa

En la teoría de la elasticidad el medio se considera continuo, y no se tiene en cuenta la estructura atómica de la materia al describir las propiedades mecánicas del mismo. Vamos a considerar la aproximación de pequeñas deformaciones que suele ser válida en la mayoría de los casos. Bajo esta condición, la expresión matemática del tensor de deformaciones

$$\epsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (2.3)$$

sólo contiene términos de primer orden, eliminándose los de orden superior¹¹.

Adicionalmente, para pequeñas deformaciones, las tensiones dependen linealmente de las deformaciones (*ley de Hooke*), de modo que el tensor de tensiones en función de las deformaciones se expresa como

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (2.4)$$

¹¹En ocasiones esta aproximación, por la que los desplazamientos producidos por la acción de una fuerza o sistema de fuerzas son pequeños (y como consecuencia, las deformaciones), es denominada *lineal*.

Las 81 componentes (18 independientes) del tensor de cuarto orden c_{ijkl} son las denominadas constantes elásticas. Pero al suponer *isotropía*, el tensor queda reducido a dos componentes independientes, por ejemplo, λ y μ , denominados coeficientes de Lamé. En este caso, la ley de Hooke se simplifica a la siguiente expresión:

$$\sigma_{ij} = \lambda \epsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij} \quad (2.5)$$

Por último, hay que comentar que la elasticidad lineal se basa en el principio de superposición, es decir, que las tensiones y desplazamientos causados por un conjunto de fuerzas actuantes en un sólido resultan ser la suma de aquellos causados por cada una de las fuerzas individuales.

Nanoindentación

Desplazamientos
producidos por
la nanoindentación

En términos de la teoría elástica isótropa podemos representar la nanoindentación por una fuerza *puntual* F aplicada en un medio continuo limitado por un plano infinito. Esta suposición es razonable, dado que el área donde se aplica la fuerza (área de contacto de la punta túnel con la superficie de Au(001)) es pequeña comparada con las distancias donde se efectúan las observaciones de los defectos.

La distribución de desplazamientos u_i resultantes al aplicar dicha fuerza F normal a la superficie (según el eje z) es conocida y se obtiene mediante el método de las funciones de Green [9]:

$$\begin{aligned} u_x &= \Lambda \left(\frac{xz}{r^3} - \frac{\mu}{\mu + \lambda} \frac{x}{(z+r)r} \right) \\ u_y &= \Lambda \left(\frac{yz}{r^3} - \frac{\mu}{\mu + \lambda} \frac{y}{(z+r)r} \right) \\ u_z &= \Lambda \left(\frac{z^2}{r^3} - \frac{2\mu + \lambda}{\mu + \lambda} \frac{1}{r} \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ (con $z > 0$, hacia el interior del sólido), $\Lambda = \frac{F}{4\pi\mu}$ y λ y μ son los coeficientes de Lamé¹².

Se han incluido también en esta memoria generalizaciones, más realistas, a fuerzas *distribuidas* en un área limitada. En este caso, en lugar de aplicar la fuerza en un único punto, suponemos que se distribuye en un área finita Ω . Si $(x', y', 0)$ son

¹²Las tres componentes u_i de la ecuación 2.6 están relacionadas con el tensor de Green G_{ik} de las ecuaciones de equilibrio de un medio semiinfinito mediante la ecuación $u_i = G_{ik}(x, y, z) F_k$, si la fuerza aplicada es puntual. En el caso de una fuerza distribuida, $u_i = \iint G_{ik}(x - x', y - y', z) P_k(x', y') dx' dy'$.

2.4. Cálculos elásticos

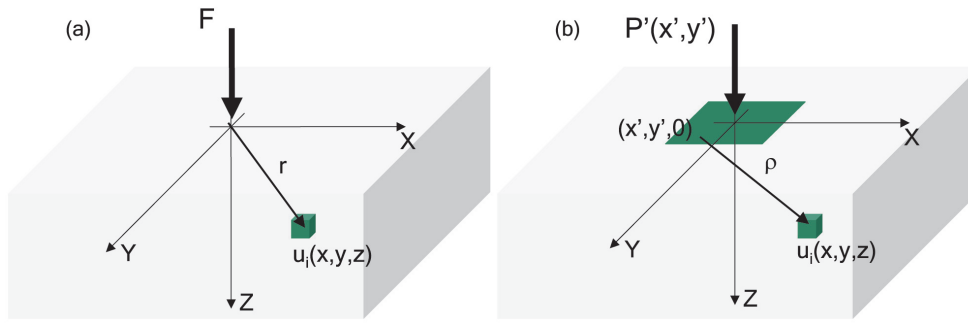


Figura 2.5: (a) Representación esquemática de una fuerza puntual aplicada en un medio semiinfinito (superficie de Au(001) en nuestro caso). (b) Generalización a una fuerza distribuida que se aplica sobre el mismo semiplano (área sombreada). Las coordenadas sin prima hacen referencia a la posición de cada punto en el sólido y con prima, a las coordenadas de los puntos del área superficial donde se distribuye la fuerza aplicada.

las coordenadas de un punto de este área, $P'(x', y')$ es la fuerza por unidad de área aplicada en ese punto y ρ es la distancia de un punto cualquiera en el sólido (x, y, z) al punto $(x', y', 0)$, tenemos que las expresiones para los desplazamientos son [10]:

$$\begin{aligned}
 u_x &= \Gamma \left(\iint_{\Omega} \frac{P'(x', y') \cdot (x - x')z}{\rho^3} dx' dy' - \frac{\mu}{\mu + \lambda} \iint_{\Omega} \frac{P'(x', y') \cdot (x - x')}{(z + \rho)\rho} dx' dy' \right) \\
 u_y &= \Gamma \left(\iint_{\Omega} \frac{P'(x', y') \cdot (y - y')z}{\rho^3} dx' dy' - \frac{\mu}{\mu + \lambda} \iint_{\Omega} \frac{P'(x', y') \cdot (y - y')}{(z + \rho)\rho} dx' dy' \right) \\
 u_z &= \Gamma \left(\iint_{\Omega} \frac{P'(x', y') \cdot z^2}{\rho^3} dx' dy' - \frac{2\mu + \lambda}{\mu + \lambda} \iint_{\Omega} \frac{P'(x', y')}{\rho} dx' dy' \right) \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

con $\rho = ((x-x')^2 + (y-y')^2 + z^2)^{1/2}$, $\Gamma = \frac{1}{4\pi\mu}$ y λ y μ son los coeficientes de Lamé, nuevamente.

En la Figura 2.5 aparecen esquematizadas ambas posibilidades incluyendo las diferentes coordenadas utilizadas. La consideración de una fuerza distribuida representa mejor el contacto entre punta túnel y muestra, ya que éste no se limita a un punto como puede deducirse de las huellas dejadas por las nanoindentaciones en

las imágenes de microscopia túnel. Aún así, merece la pena comentar que resultados de nuestros cálculos muestran que la inclusión de fuerzas distribuidas implica introducir correcciones pequeñas al caso puntual. Dichas correcciones no modifican esencialmente las conclusiones obtenidas con la aproximación de fuerza puntual.

Fuerza sobre una dislocación

Distribución de tensiones en la muestra y fuerzas sobre dislocaciones

Dada la representación anterior de la nanoindentación -que nos permite obtener los desplazamientos introducidos en el material por la fuerza aplicada-, y haciendo uso de la teoría de la elasticidad, podemos obtener en la aproximación lineal las diferentes componentes del tensor de deformaciones y de tensiones resultante. A partir de dichas componentes y aplicando la expresión de Peach y Koehler

$$d\vec{F} = \sigma \vec{b} \times \vec{\xi} dl \quad (2.8)$$

obtenemos la fuerza resultante sobre un elemento dl de dislocación de vector de Burgers \vec{b} y tangente $\vec{\xi}$. La fuerza total \vec{F} se halla por integración de (2.8) a lo largo de toda la longitud l del segmento de dislocación.

Campo de tensiones creado por un segmento de dislocación

Tensiones originadas por las propias dislocaciones

De la misma manera que una nanoindentación introduce unas tensiones en el material, que producen una fuerza sobre las dislocaciones ya existentes o generadas por la propia indentación, existe un campo de tensiones creado por las mismas dislocaciones. Este campo es también origen de fuerzas de interacción entre dislocaciones que se determinan usando la ecuación (2.8), sustituyendo el tensor de tensiones asociado a la nanoindentación por el tensor de tensiones generado por el segmento de dislocación considerado.

El campo de tensiones originado por un segmento de dislocación es conocido [11]. El sistema de coordenadas empleado en este caso es el de la Figura 2.6. El segmento de dislocación está orientado a lo largo del eje Z. Las coordenadas con prima corresponden a la línea de la dislocación, $x' = y' = 0$, z' varía entre los valores z'_1 a z'_2 , origen y extremo del segmento, respectivamente. El vector \mathbf{r}' indica la posición de cualquier punto del segmento al origen de coordenadas.

La tensión en un punto \mathbf{r} cualquiera, de coordenadas (x, y, z) , creada por el segmento de dislocación $z'_1 z'_2$ viene dada por la ecuación:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(x, y, z, z'=z'_1) - \sigma_{ij}(x, y, z, z'=z'_2) \quad (2.9)$$

2.4. Cálculos elásticos

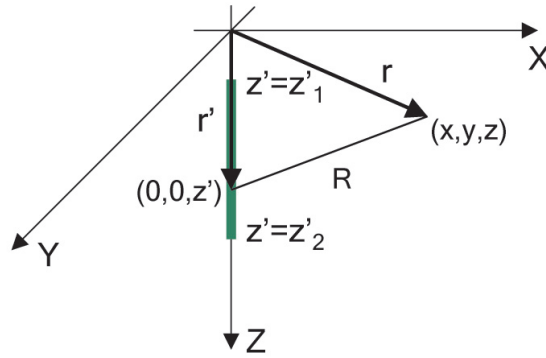


Figura 2.6: Sistema de coordenadas empleado para el cálculo del campo de tensiones creado por un segmento de dislocación. Las coordenadas con prima están asociadas al segmento de dislocación que está orientado en la dirección del eje Z. z'_1 y z'_2 corresponden al origen y extremo del segmento, respectivamente. El cálculo determina el campo de tensiones en un punto cualquiera r de coordenadas (x,y,z) .

donde $\sigma_{ij}(x, y, z, z'_1)$ y $\sigma_{ij}(x, y, z, z'_2)$ son las componentes del tensor de tensiones en el punto (x, y, z) relativos a los puntos inicial y final del segmento de dislocación, z'_1 y z'_2 .

Las componentes del tensor de tensiones están expresadas por:

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_0} &= b_x \frac{y}{R(R+\alpha)} \left[1 + \frac{x^2}{R^2} + \frac{x^2}{R(R+\alpha)} \right] + b_y \frac{x}{R(R+\alpha)} \left[1 - \frac{x^2}{R^2} - \frac{x^2}{R(R+\alpha)} \right] \\
 \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_0} &= -b_x \frac{y}{R(R+\alpha)} \left[1 - \frac{y^2}{R^2} - \frac{y^2}{R(R+\alpha)} \right] - b_y \frac{y}{R(R+\alpha)} \left[1 + \frac{y^2}{R^2} + \frac{y^2}{R(R+\alpha)} \right] \\
 \frac{\sigma_{zz}}{\sigma_0} &= b_x \left[\frac{2y\nu}{R(R+\alpha)} + \frac{y\alpha}{R^3} \right] + b_y \left[-\frac{2x\nu}{R(R+\alpha)} - \frac{x\alpha}{R^3} \right] \\
 \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_0} &= -b_x \frac{x}{R(R+\alpha)} \left[1 - \frac{y^2}{R^2} - \frac{y^2}{R(R+\alpha)} \right] + b_y \frac{y}{R(R+\alpha)} \left[1 - \frac{x^2}{R^2} - \frac{x^2}{R(R+\alpha)} \right] \\
 \frac{\sigma_{xz}}{\sigma_0} &= -b_x \frac{xy}{R^3} + b_y \left(-\frac{\nu}{R} + \frac{x^2}{R^3} \right) + b_z \frac{y(1-\nu)}{R(R+\alpha)} \\
 \frac{\sigma_{yz}}{\sigma_0} &= b_x \left(\frac{\nu}{R} - \frac{y^2}{R^3} \right) + b_y \frac{xy}{R^3} - b_z \frac{x(1-\nu)}{R(R+\alpha)}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

donde $\alpha = z' - z$ (con $z' = z'_1$ ó $z' = z'_2$, dependiendo del punto del segmento a

calcular), $R^2 = x^2 + y^2 + (z - z')^2$, b_x , b_y y b_z son las tres componentes del vector de Burgers del segmento de dislocación y $\sigma_0 = \mu/4\pi(1-\nu)$, con μ , el módulo de cizalla y ν el coeficiente de Poisson del cristal.

Es conveniente aclarar que dichas expresiones son únicamente válidas para un segmento de dislocación orientado a lo largo del eje Z de coordenadas. Tras los correspondientes cambios de coordenadas, se puede obtener el campo de tensiones generado por un segmento orientado en cualquier otra dirección. Estas nuevas expresiones han sido empleadas en este trabajo para determinar las fuerzas ejercidas por un segmento de dislocación sobre otro, en los casos en que tal cálculo era necesario.

En resumen, los resultados del modelo elástico de dislocaciones, van a permitir conocer la distribución de tensiones en torno a la nanoindentación, lo que ayudará a explicar la generación y distribución espacial de las configuraciones de dislocación observadas experimentalmente. Además, de los cálculos del modelo, se determinará la fuerza ejercida sobre las dislocaciones existentes, lo que permitirá dar una interpretación del movimiento de las mismas bajo las tensiones introducidas por la nanoindentación o las interacciones resultantes entre dislocaciones.

Bibliografía

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1983).
- [2] O. Rodríguez de la Fuente, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [3] STM User's Manual, RHK Technology Inc., 1994.
- [4] D.G. Fedak and N.A. Gjostein, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 171 (1966).
- [5] D.G. Fedak and N.A. Gjostein, *Surf. Sci.*, **8**, 77 (1967).
- [6] G.K. Binnig, H.Rohrer, Ch. Gerber y E. Stoll, *Surf. Sci.*, **144**, 321 (1984).
- [7] Y. Kuk, P.J. Silverman, H.Q. Nguyen, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 524 (1988).
- [8] V. Fiorentini, M. Methfessel y M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1051 (1993).
- [9] L. D. Landau and E. M. Lifshitz en *Theory of Elasticity*, (Pergamon, New York, 1959), p.29.
- [10] A.E.H. Love en *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, (Dover, New York, 1944), p.192.
- [11] J.P. Hirth y J. Lothe en *Theory of Dislocations*, (McGraw-Hill, 1968), p.125.

CAPÍTULO 3

Generación controlada de defectos mediante nanoindentación

En este capítulo describimos el procedimiento experimental seguido para la generación controlada de defectos mediante nanoindentación. Mostramos resultados que evidencian la reproducibilidad del mismo y su capacidad para generar, de forma individual e independiente, dos tipos de defectos que denominamos *mesas* y *semilazos helicoidales*. Caracterizamos de forma detallada estos semilazos helicoidales como configuraciones de dislocación, que originan terrazas de altura monoatómica en la superficie de Au(001). Presentamos un modelo de dislocaciones que describe la formación de estas terrazas en torno a las nanoindentaciones, a partir del deslizamiento cruzado de los semilazos helicoidales. Adicionalmente, proponemos la existencia de un sistema anómalo de deslizamiento que explica la aparición de terrazas diagonales en direcciones $\langle 100 \rangle$. Finalmente, aportamos nuevos resultados experimentales a los ya existentes sobre las mesas, que en combinación con la teoría de dislocaciones en el continuo, nos permiten explicar la distribución espacial de las mesas, tanto las distancias entre ellas como su disposición a lo largo del borde de la huella de la nanoindentación.

3.1. Procedimiento experimental de generación controlada

La generación controlada de defectos es un objetivo siempre deseable. Las razones son varias: desde fundamentales, para alcanzar un mayor conocimiento de los mecanismos y procesos de generación de los defectos, hasta más prácticas, como la producción de nanoestructuras con fines tecnológicos.

En esta sección vamos a tratar la producción controlada de defectos superficiales creados por nanoindentación con la punta del STM. En particular, mencionaremos los parámetros que podemos regular para conseguir dicho control.

La técnica de nanoindentación, descrita en el Capítulo 2, se puede resumir en cuatro etapas:

- *Desconexión del circuito de realimentación.* En condiciones túnel y tras establecer unos valores para la tensión túnel (*bias*) y corriente, se desconecta el circuito de realimentación. La punta túnel queda inmóvil a una distancia de unos pocos angstroms de la muestra.
- *Acercamiento de la muestra a la punta túnel y contacto mecánico con ella.* El acercamiento se realiza manualmente variando la tensión aplicada al piezo externo del microscopio. Durante este acercamiento, al principio no hay detección de corriente túnel, pero llega un instante en que se produce una subida repentina pasando la corriente túnel de 0 nA a un valor comprendido entre 40 nA y 105 nA (según el caso).
- *Retroceso de la muestra.* El alejamiento de la muestra también se realiza de forma manual modificando la tensión al piezo externo para que éste se alargue. Durante el retroceso hay detección de corriente túnel hasta que se produce un descenso brusco a 0 nA.
- *Conexión del circuito de realimentación y adquisición de imágenes.*

Los parámetros sobre los que se puede actuar para controlar el proceso de nanoindentación, con resultados apreciables, son básicamente tres: el voltaje túnel, el valor de referencia para la corriente túnel y el ritmo de alejamiento de la muestra respecto de la punta. Faltaría incluir un cuarto parámetro, el proceso de acercamiento de la muestra. Sin embargo, éste último es menos controlable. Una aproximación brusca puede dañar la punta túnel o en su caso, crear huellas grandes con muchos defectos asociados, impidiendo regular el efecto de la indentación sobre la superficie.

En nuestros experimentos hemos tratado de analizar separadamente la influencia de cada uno de estos parámetros en las características de las nanoindentaciones.

3.1. Procedimiento experimental de generación controlada

A partir de los cambios observados en las trazas correspondientes y en los defectos eventualmente generados en torno a aquellas, hemos podido determinar dicha influencia.

Corriente túnel

Con el valor de referencia de la corriente túnel, nos referimos al valor prefijado de la corriente en la electrónica antes de desconectar el circuito de realimentación y acercar la muestra a la punta. Se establece un valor bajo para la corriente túnel (~ 0.1 nA o incluso inferior), ya que valores iniciales más altos tienden a generar cambios en la punta o en la superficie y a impedir una reproducibilidad de los defectos creados. Posteriormente, durante la aproximación de la muestra a la superficie, ya desconectada la realimentación, la corriente pasa bruscamente de ~ 0 nA hasta un valor máximo estable que puede ser inferior al valor máximo de saturación del preamplificador (105 nA). Como ya hemos comentado, el rango de valores de esta corriente túnel de saturación se sitúa entre los 40 nA y los 105 nA. Estos aspectos relativos a la corriente túnel y el contacto entre punta y muestra se tratan con mayor profundidad en el Capítulo 6, sección 6.4.2.

Tensión túnel (*bias*)

Hemos encontrado que un parámetro fundamental, para hacer del proceso de indentación un procedimiento de generación controlada de defectos, es el valor de la tensión túnel (*bias*) que se selecciona en la electrónica antes de proceder a indentar con la punta del STM. El rango de valores utilizado se encuentra entre algunos mV y 2 V¹. Cuando la tensión túnel es pequeña, de unos pocos mV, la punta túnel (en el momento de la desconexión del circuito de realimentación) se encuentra muy próxima a la superficie mientras que para valores más altos, cercanos al voltio, hay mayor distancia entre ambas. Esto nos ha permitido, al realizar indentaciones variando esta tensión (y manteniendo el resto de parámetros constantes), regular el tamaño de la huella generada: valores mayores de tensión dan lugar a huellas más pequeñas y valores inferiores, a huellas más grandes. En esta misma línea hemos constatado que valores similares de tensión túnel dan lugar a huellas también de tamaños muy similares. Estos comportamientos pueden apreciarse en las Figuras 3.1 y 3.2. La Figura 3.1 es un ejemplo de reproducibilidad de la técnica de nanoindentación. Las nanoindentaciones sucesivas en la superficie de Au se han llevado a cabo para valores de tensión cercanos a -1 V. Puede observarse como el tamaño es muy similar. El perfil

Control del tamaño de las nanoindentaciones

¹Se han utilizado tensiones túnel positivas o negativas, aunque el empleo de valores negativos ha mostrado ser más satisfactorio.

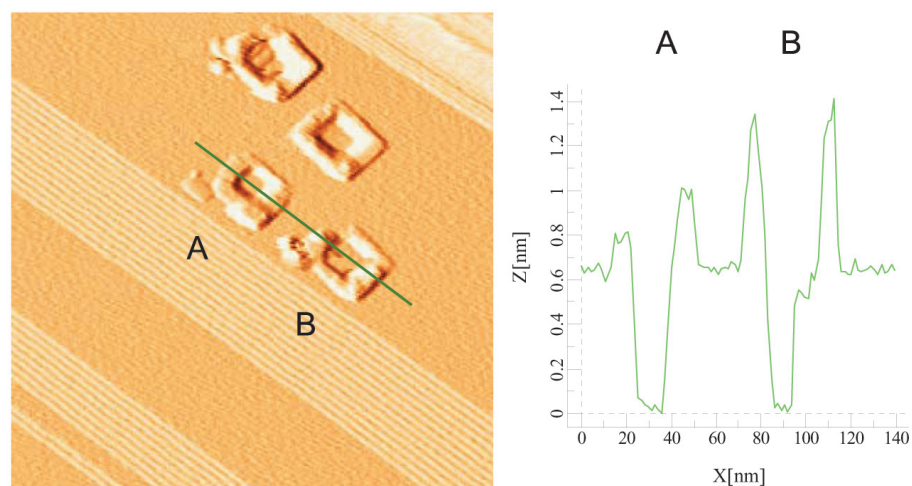


Figura 3.1: Indentaciones sucesivas en Au(001) realizadas con valores de tensión túnel en torno a -1 V ($255 \times 255 \text{ nm}^2$). Puede observarse como sus tamaños son similares, mostrando la capacidad del procedimiento de nanoindentación para reproducir resultados. La ausencia de defectos adicionales a la huella de la nanoindentación es otra característica destacada de las huellas de tamaños pequeños ($< 25 \text{ nm}$ de lado). Las huellas más pequeñas obtenidas suelen rondar $\sim 15 \text{ nm}$ de lado y profundidad $\sim 0.6 \text{ nm}$ (más ejemplos en el Capítulo 6).

refleja este dato, así como la escasa profundidad de la huella y la forma rectangular de la misma con lados paralelos a las direcciones $\langle 110 \rangle$. Además, hay que señalar que no se observan defectos en torno a la misma.

Por el contrario, las Figuras 3.2 y 3.3 son un ejemplo del efecto del cambio de tamaño al modificar la tensión túnel. Puede observarse que en estas nanoindentaciones aparecen defectos en torno a la huella, que se ponen de manifiesto a través de terrazas de una altura atómica. Como discutiremos después, estas terrazas se han creado a partir de la generación y posterior deslizamiento de semilazos de dislocación emergentes en la superficie con un carácter parcialmente helicoidal. Merece la pena mencionar dos características muy visibles de las terrazas: tienen bordes rectilíneos y dichos bordes siguen direcciones $\langle 110 \rangle$.

Comparando las imágenes de las Figuras 3.2 y 3.3 con la Figura 3.1 puede apreciarse como la aparición de defectos (en este caso, terrazas) sucede a partir de cierto tamaño de huella, sugiriendo la existencia de un umbral para su generación. Por otro lado, observando las Figuras 3.2 y 3.3, puede comprobarse como huellas de mayor tamaño (realizadas a tensiones túnel más pequeñas) conllevan asociadas

3.1. Procedimiento experimental de generación controlada

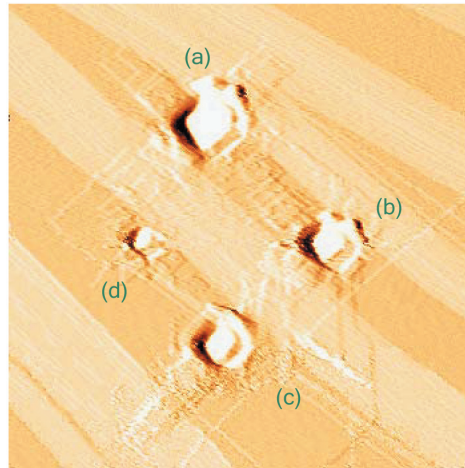


Figura 3.2: Mediante la modificación del voltaje túnel (*bias*) se consigue regular el tamaño de las huellas de la nanoindentación: a)-0.025 V, b)-0.25 V, c)-0.50 V y d)-0.75 V. Puede verse como al disminuir el valor de la tensión túnel, crece el área de la huella. Indentaciones más grandes muestran mayor número y extensión de los defectos que se crean a su alrededor: terrazas rectangulares o cuadradas de bordes rectilíneos y de altura monoatómica. Imagen túnel de área $750 \times 750 \text{ nm}^2$.

muchos más defectos. En este caso, también parece existir otro umbral de tamaño a partir del cual el número de defectos se incrementa sustancialmente. Una ligera disminución en el valor del voltaje túnel cuando su valor es de unas decenas de mV, incrementa sustancialmente la cantidad de defectos creados. Un decrecimiento equivalente cuando la tensión túnel seleccionada está próxima al voltio, no tiene el mismo efecto.

Ritmo de retroceso

El tercer parámetro que ha demostrado tener una influencia sobre los resultados de indentación es el ritmo de retroceso de la punta. Hemos constatado que para conseguir, después de la nanoindentación, un valor de corriente túnel nula, hace falta alejar la muestra una distancia mayor de la punta, de lo que estaba inicialmente antes de entrar en contacto con ésta y efectuarse la indentación. Este dato apunta hacia la formación de un cuello entre la punta y la muestra². Aún así, existe la posibilidad

Control de la clase de defectos creados por nanoindentación

²Más información al respecto en Capítulo 6, sección 6.4.2 y referencias en él.

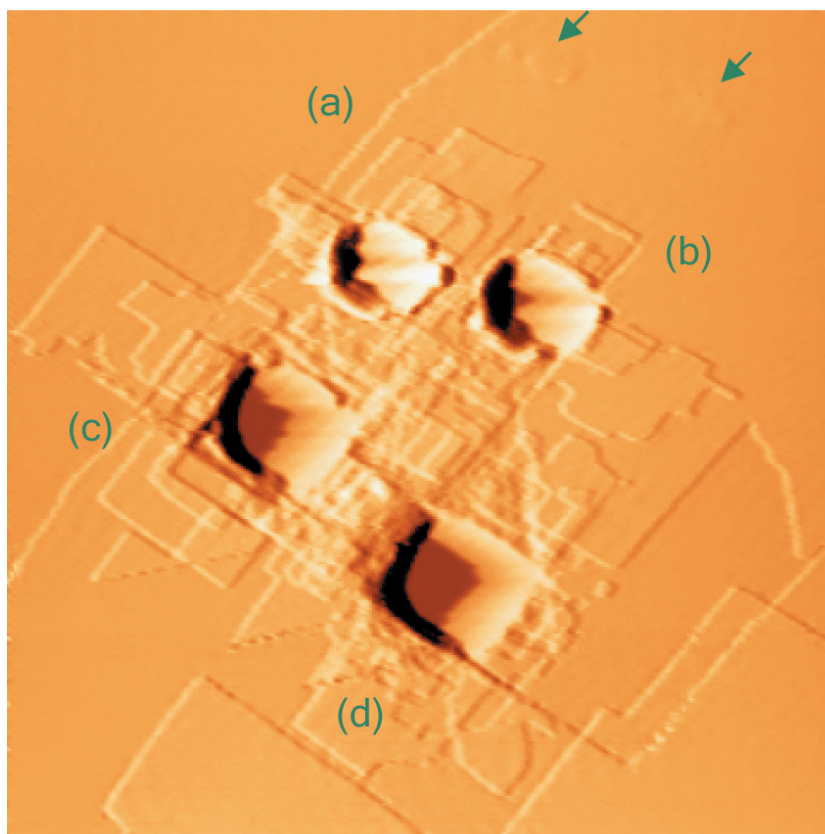


Figura 3.3: Imagen ($600 \times 600 \text{ nm}^2$) mostrando otro ejemplo de control de tamaño de las nanoindentaciones. Voltajes túnel (*bías*) de: a) -0.1 V , b) -0.1 V , c) -0.09 V y d) -0.08 V . Por un lado, se comprueba que valores idénticos de tensión túnel tienden a reproducir resultados muy similares. Por otro lado, puede apreciarse como un ligero cambio en el valor del voltaje túnel en el rango de decenas de mV, produce grandes cambios en el número de los defectos observados (menores valores de tensiones túnel, dan lugar a huellas más grandes y con más defectos a su alrededor). En estas indentaciones se crean predominantemente terrazas de bordes rectilíneos que siguen direcciones $\langle 110 \rangle$ y poseen alturas monoatómicas. También hay algunas terrazas 'diagonales' cuyos bordes siguen las direcciones $\langle 100 \rangle$. Además se puede ver otro tipo de defectos denominados mesas (indicadas con flechas). Ambos tipos de defectos son configuraciones de dislocación cuyo número y extensión crece al aumentar el área de la traza de la nanoindentación. De hecho, en contraposición con estas indentaciones, otras más pequeñas (como las de la Figura 3.1) no muestran defectos a su alrededor.

3.1. Procedimiento experimental de generación controlada

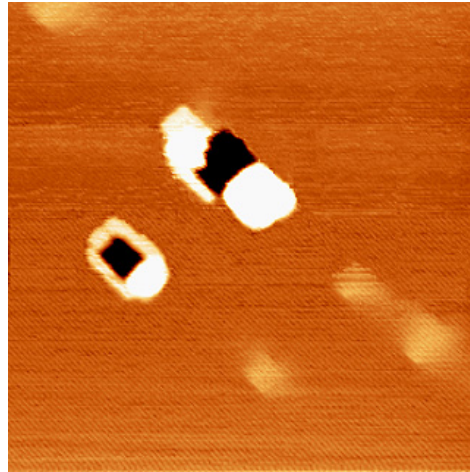


Figura 3.4: Imagen túnel ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) de dos nanoindentaciones realizadas a tensiones túnel de -0.40 V (correspondiente a la huella más pequeña) y -0.35 V y retroceso de la muestra lento (próximo al minuto) en ambos casos. Puede observarse que en estas condiciones aparece predominantemente el tipo de defecto denominado mesa (de forma rectangular y de una altura $\sim 0.06 \text{ nm}$).

de regular el ritmo de retroceso de la punta aumentándolo a alrededor de tiempos de 1 minuto, lo que denominamos retrocesos lentos. En la Figura 3.4 se muestra el resultado de este tipo de indentaciones. Como puede verse en lugar de terrazas, surgen otros tipos de defectos que hemos denominado *mesas*³.

Por tanto, este procedimiento permite seleccionar el tipo de defecto generado. Regulando el tiempo empleado en el retroceso de la punta, se puede lograr que predomine uno de los dos tipos de defectos, aunque excepcionalmente se puedan observar ambos conjuntamente⁴. Por ejemplo, aunque las condiciones de la nanoin-

³El nombre de mesa sustituye al inicial de *hillock* (o taburete) [1], aunque designa al mismo tipo de defecto ya estudiado con anterioridad en nuestro laboratorio. Este nombre parece más apropiado dada su pequeña altura $\sim 0.06 \text{ nm}$ (frente a sus dimensiones paralelas a la superficie) y su morfología rectangular y plana.

⁴Esta circunstancia tiene lugar fundamentalmente en nanoindentaciones de tamaños intermedios o grandes ($>70 \text{ nm}$ de lado) que generan un número de defectos considerable. En estos casos, la penetración de la punta ha sido más profunda que en las nanoindentaciones pequeñas y se ha retrocedido a un ritmo intermedio (inferior al minuto pero superior a unos pocos segundos). Con la finalidad de una observación clara y única del defecto denominado mesa, se realizan nanoindentaciones con retrocesos lentos (próximo al minuto) y a tensiones del rango de voltios o decenas de voltios (que crean huellas de tamaños más pequeños de 70 nm).

dentación favorecerían la aparición predominante de defectos conducentes a terrazas, en la Figura 3.3 se aprecia también alguna mesa. Los diferentes mecanismos que intervienen en el proceso de indentación, incluyendo la interacción entre la punta túnel y la muestra, son complejos y se tratarán con mayor profundidad en el Capítulo 6.

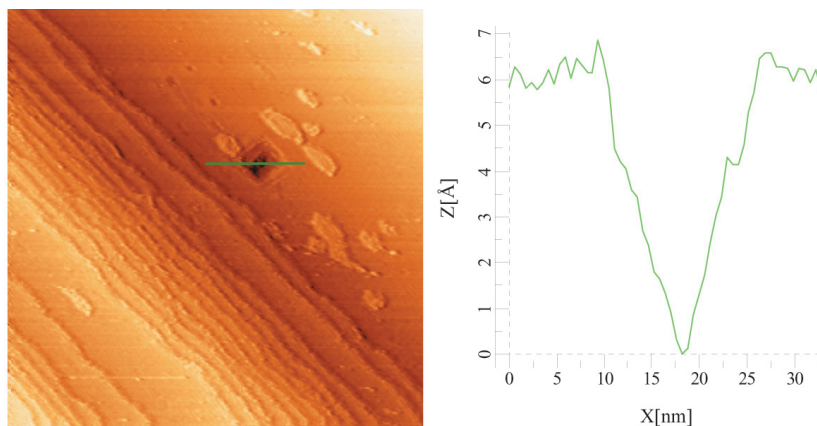


Figura 3.5: Huella resultante cuando se realiza un ligero acercamiento de la punta (sin realimentación y con tensión túnel -0.01 V), pero retrayendo la muestra cuando el valor de la corriente túnel es todavía muy bajo, ~ 2 nA. Puede observarse el escaso tamaño y profundidad de la huella, comparada con las huellas obtenidas con tensiones túnel similares y a saturación en corriente túnel (Figuras 3.2 y 3.3). También, se aprecia material repartido por la superficie (no existente previamente en la misma). Este material podría proceder del desalojado de la huella o del existente previamente en la propia punta (y depositado por la misma al recorrer la superficie de la muestra). A diferencia de las nanoindentaciones habituales, la interpretación de estas huellas en función de un contacto mecánico no es evidente. No se puede descartar la posibilidad de que el intenso campo eléctrico a nivel muy local, existente entre punta y muestra, pueda ser responsable de la extracción de algunos átomos de la superficie y provocar la formación de estas ligeras marcas. Área total de la imagen, 140×140 nm².

Contactos 'débiles'

Es interesante señalar que, aunque las nanoindentaciones habituales se han realizado a saturación en corriente túnel y controlando los parámetros como ya se ha descrito, también se experimentó la posibilidad de realizar nanoindentaciones en las que la corriente túnel no alcanza el valor máximo de saturación. Denominaremos contacto 'débil' a este proceso.

La existencia de cambios o saltos bruscos en el valor de la corriente túnel durante

3.1. Procedimiento experimental de generación controlada

el acercamiento es un proceso bastante repentino e inevitable. Aún así, realizando una aproximación de la muestra con muy pequeñas variaciones en el voltaje aplicado al piezo externo del microscopio, y un retroceso a detecciones de corriente muy bajas (unos pocos nA), se puede conseguir evitar dicha saturación. El efecto de un contacto o interacción 'débil'⁵ entre punta y muestra puede determinarse, si tras retraer la muestra en cuanto se alcanzan unos valores bajos de corriente túnel (inferiores a 6 nA), se adquieren imágenes del área circundante al punto de contacto. Un ejemplo se muestra en la Figura 3.5. En todos los casos estudiados bajo estas condiciones de contacto 'débil', no se observan defectos alrededor de la huella, entendidos estos últimos como configuraciones de dislocación. En la superficie aparece una ligera marca (en el perfil se observa su escasa profundidad) que sigue teniendo bordes rectilíneos según direcciones $\langle 110 \rangle$. Esta huella es muy pequeña si tenemos en cuenta la tensión túnel (-0.01 V) establecida⁶. Además, aparece materia repartida por el área de la imagen o en torno a la huella, que no se observaba antes de indentar. La explicación podría ser que la punta se recubre de Au y que luego al barrer la superficie, lo va depositando⁷. De este modo el material desalojado de la huella es depositado sobre la muestra al adquirirse la imagen. Tampoco se descartan cambios en la punta túnel que depositen no solamente Au procedente de la huella sino también material existente en el ápice de la punta (previo a la indentación). La interpretación de estos resultados a partir de un contacto mecánico entre punta y muestra es menos evidente que en casos anteriores. No se puede desechar la posibilidad de que el intenso campo eléctrico existente a nivel muy local entre punta y muestra, pueda ser responsable de la extracción de algunos átomos de la superficie y provocar la formación de estas pequeñas huellas en la misma. Esta circunstancia, unida a la dificultad de evitar el salto brusco en la corriente túnel, han hecho descartar el procedimiento de contacto débil; por lo que todos los resultados mostrados en lo que sigue, se han obtenido realizando las nanoindentaciones a saturación en corriente túnel.

⁵Lo denominamos débil por ser un 'contacto' instantáneo (en el cual, al mínimo retroceso de la muestra, la corriente se va a 0 nA) y por dejar una leve señal en la superficie.

⁶Con estos valores de tensión túnel se obtendrían huellas muy grandes si la nanoindentación se hubiera realizado a saturación en corriente (ver Figuras 3.2 y 3.3).

⁷En las nanoindentaciones habituales con saturación en la corriente túnel, sin embargo, no se observa materia distribuida por diferentes zonas de la superficie, a pesar de que existe un contacto entre punta y muestra. La formación del cuello entre punta y muestra, y su posterior rotura, parece una evidencia clara de este contacto (ver Capítulo 6, sección 6.4.2). Al romperse el cuello, puede haber una transferencia de materia entre la punta y la muestra, pero o no se observa sobre la superficie o queda reducida a la misma región de la huella (ocultando incluso parcial o totalmente ésta última, como en las Figuras 3.9(b) y 3.10).

3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación

Hemos observado que los defectos generados en torno a las nanoindentaciones en la superficie de Au(001) pueden clasificarse en dos clases bien diferenciadas: semilazos helicoidales⁸ (que dan lugar a las terrazas monoatómicas mostradas en la sección anterior) y mesas. Ambos tipos de defectos son interpretables como configuraciones de dislocaciones y pueden observarse conjuntamente o de forma independiente como resultado de una única nanoindentación. A continuación, trataremos más detalladamente las características de cada uno de ellos.

3.2.1. Mesas

Las mesas son defectos descubiertos y estudiados en nuestro laboratorio desde hace varios años [1], [2]. A continuación, se presentan de forma resumida los aspectos más significativos ya conocidos de este tipo de defectos, para pasar seguidamente a tratar los resultados novedosos, que hemos obtenido en el curso de nuestro trabajo.

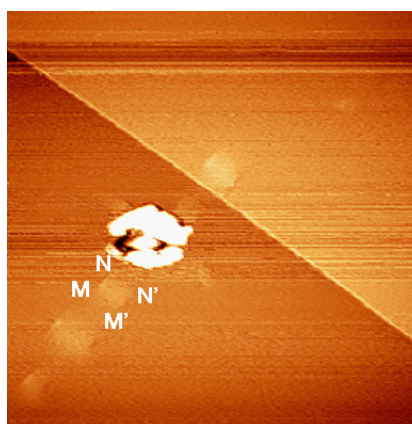


Figura 3.6: Como resultado de la nanoindentación, se observa en esta imagen STM de área $200 \times 200 \text{ nm}^2$, la aparición de una hilera de mesas. Las cuatro letras en una de las mesas hacen referencia a los puntos de emergencia de las dislocaciones que constituyen este tipo de defecto. Información adicional en el texto y en la Figura 3.7.

⁸Conviene aclarar que con la expresión de semilazo helicoidal queremos referirnos a un lazo de dislocación, cuyos extremos emergen en la superficie como dos segmentos de dislocación de carácter helicoidal (y que posteriormente por deslizamiento cruzado (*cross-slip*) pueden dar lugar a terrazas). Los segmentos de carácter helicoidal están unidos en el interior del cristal por un segmento de carácter mixto.

3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación

Como puede observarse en las Figuras 3.4 y 3.6 los defectos que denominamos mesas, tienen una forma rectangular o cuadrada. Sus lados siguen direcciones compactas $\langle 110 \rangle$ y mientras dos de estos lados tienen bordes abruptos, los otros dos presentan un perfil suave. Los bordes abruptos están orientados de manera que sus direcciones apuntan hacia la nanoindentación. La altura medida de este defecto es de 0.06 ± 0.01 nm por encima del nivel de la terraza sobre la que se encuentran. Este defecto se interpreta como una configuración de dislocaciones [1], [2], tal como se describe a continuación.

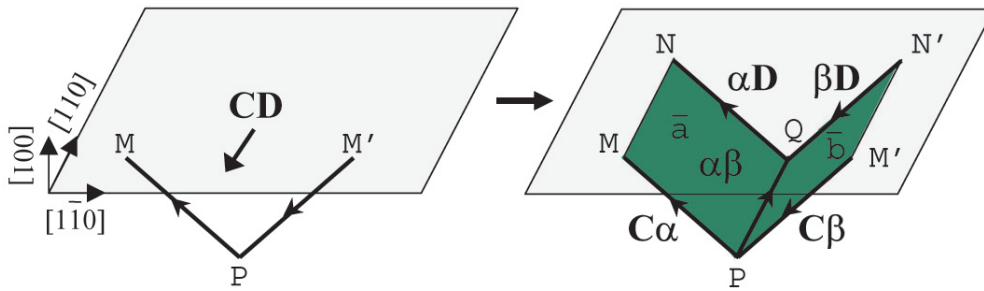


Figura 3.7: Para una mejor comprensión de la configuración de dislocaciones de una mesa, se comienza con un lazo de dislocación perfecto $M'PM$ emergente en la superficie de $Au(001)$. Este lazo se disocia de manera que el segmento $M'P$ lo hace en dos parciales de Shockley ($M'P$ y $N'Q$) a lo largo del plano $\{\bar{1}\bar{1}1\}(b)$, y el segmento PM , a lo largo del plano $\{1\bar{1}\bar{1}\}(a)$ en los segmentos PM y QN . Entre ambos planos, el segmento PQ corresponde a una dislocación tipo *stair-rod*. De la referencia [3]. En las Figuras 3.6 y 3.11 puede verse la correspondencia entre este esquema y la mesa observada con microscopía túnel. Se ha empleado la notación de Thompson [4].

La estructura de la mesa (ver Figura 3.7) consta de cuatro segmentos de dislocación emergentes en la superficie ($M'P$, PM , $N'Q$ y QN), dos faltas de apilamiento (\bar{a} y \bar{b}) y otra dislocación de tipo *stair-rod* en la intersección entre ambas faltas de apilamiento (PQ). La configuración puede interpretarse mejor si se comienza con un semilazo perfecto ($M'PM$) que emerge en la superficie en dos puntos (M y M') y que está formado por dos segmentos de dislocación $M'P$ y PM . Cada segmento se disocia⁹ en dos dislocaciones parciales ($M'P$ y $N'Q$, y PM y QN , respectivamente) de tipo Shockley, dejando entre ambas una falta de apilamiento intrínseca conte-

⁹En un metal *fcc*, una dislocación perfecta (con vector de Burgers igual a una distancia interatómica) tiende a disociarse en dos dislocaciones parciales, dejando entre ambas una falta de apilamiento intrínseca contenida en un plano $\{111\}$. Esta disociación es favorable desde el punto de vista energético siguiendo la regla de Frank [5].

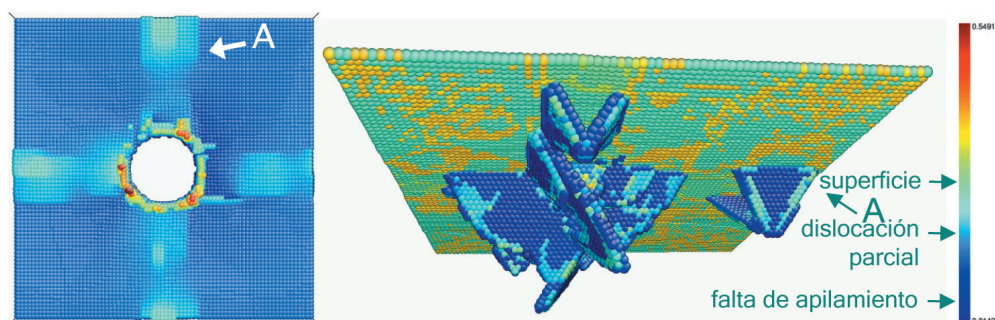


Figura 3.8: Vista superior de área $23 \times 23 \text{ nm}^2$ (izquierda) y por debajo de la superficie en 3D (derecha) de una nanoindentación simulada sobre la superficie de Au(001) sin reconstruir. Se observan la formación de mesas en las dos direcciones $\langle 110 \rangle$ en acuerdo con los experimentos. Además, la configuración de dislocación propuesta por la teoría de dislocaciones para la estructura de la mesa por debajo de la superficie, es corroborada por las simulaciones. Las simulaciones son cuasiestáticas (0K) y se han realizado aproximando el indentador esférico (3 nm de radio) en pasos de 0.01 nm hasta una profundidad de 2 nm. Aunque tanto el indentador como las mesas simuladas son más pequeñas que las experimentales, se reproduce bien la morfología de este tipo de defectos. Cortesía de O. Rodríguez de la Fuente.

nida en un plano $\{111\}$. Se indican los puntos de emergencia (M' , N' , M y N) de las dislocaciones parciales también en la imagen túnel (Figura 3.6), indicando la correspondencia con la configuración propuesta para la mesa.

Simulaciones atomísticas [2] y [6] han confirmado esta estructura para la mesa. En la Figura 3.8 se muestra como las mesas simuladas reproducen bien los resultados experimentales. La configuración de dislocación por debajo de la superficie también coincide con la configuración de dislocación propuesta por la teoría de dislocaciones (Figura 3.7). Además, recientes simulaciones cuasiestáticas [7] han permitido comprobar que la estructura de dislocación totalmente relajada es el semilazo dissociado.

La teoría de dislocaciones en el continuo también permite explicar la distribución de formas y tamaños de las mesas; concretamente, el comportamiento de sus dos dimensiones laterales, la separación s (*span*), distancia entre los lados abruptos de la mesa, y la anchura w (*width*), entre los otros dos bordes menos definidos. El rango experimental para dichas dimensiones es bastante amplio, desde un período de la reconstrucción ($\sim 1.4 \text{ nm}$) hasta decenas de nanómetros. Estos valores van creciendo inicialmente de forma proporcional al aumentar el tamaño de la mesa pero para tamaños grandes, el valor de la anchura w frente a la separación s tiende a saturarse.

3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación

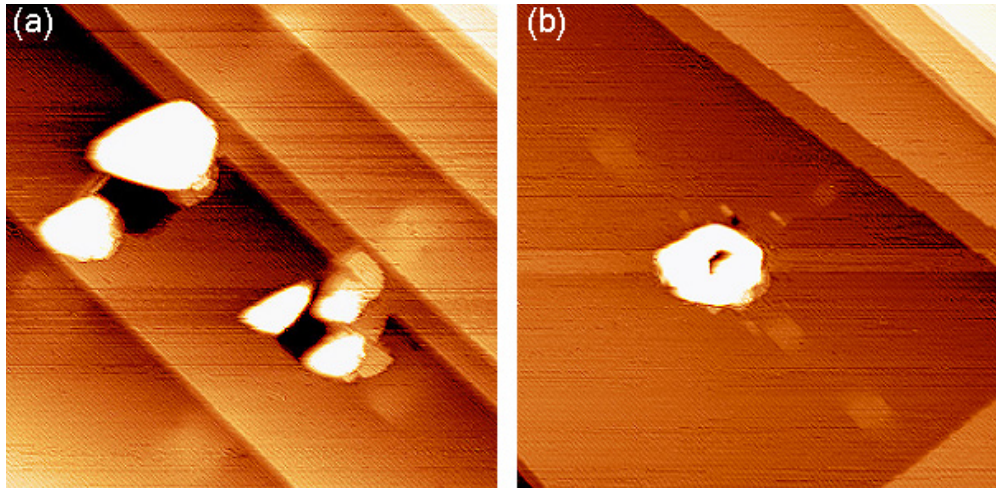


Figura 3.9: En (a) ($160 \times 160 \text{ nm}^2$) se observan indentaciones con la mayoría de las mesas con sus lados abruptos perpendiculares a la dirección de los escalones (misma de la reconstrucción) y en (b) ($150 \times 150 \text{ nm}^2$), al contrario (paralelos a la reconstrucción). Por tanto, se observan en ambas direcciones y con independencia de la dirección de la reconstrucción. Ambas imágenes parecen demostrar que la última capa hexagonal no afecta a la generación y comportamiento de este defecto. Adicionalmente, demuestran la presencia en una misma indentación de mesas en más de una dirección $\langle 110 \rangle$. Por otra parte, se observa como las mesas pueden atravesar escalones sin dificultad.

Mediante un modelo de dislocaciones [8], que tiene en cuenta las interacciones entre los distintos segmentos de dislocación y el efecto de la superficie libre (a través de la inclusión de dislocaciones y fuerzas imagen), se consigue explicar la curva $w(s)$. En el rango de proporcionalidad entre w y s , cálculos atomísticos también corroboran dicha distribución experimental [7].

La generación y propagación de las mesas tiene su origen en la introducción, por la indentación, de tensiones con componentes paralelas a la superficie de la muestra (según direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$). Dichas tensiones provocan la nucleación y posterior desplazamiento de las configuraciones de dislocación denominadas mesas, como analizaremos más adelante. Las simulaciones mencionadas anteriormente ([6] y Figura 3.8) muestran la aparición de las mesas, como resultado de indentar la superficie de $\text{Au}(001)$ con un indentador esférico de 3 nm de radio (representado por un potencial repulsivo). Sin embargo, éste no es el único método de generación de mesas. En $\text{Au}(001)$ [7] y en $\text{Ag}(001)$ [2] se han observado tras bombardeo iónico y

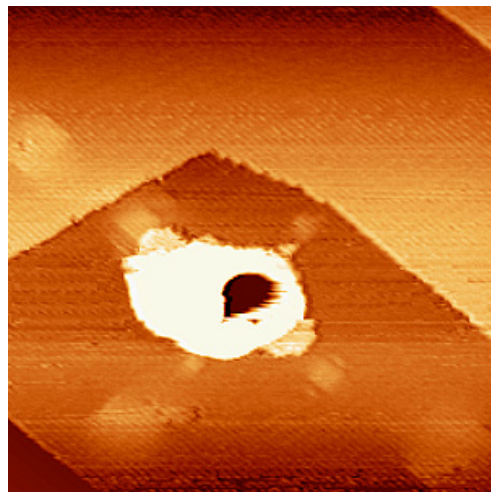


Figura 3.10: Aunque frecuentemente se observa la emisión de mesas en una única dirección $\langle 110 \rangle$, esta imagen ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) refleja la emisión de mesas en ambas direcciones $\langle 110 \rangle$ de forma simultánea para una misma indentación. Teóricamente, ambas direcciones son equivalentes, pero probablemente una ligera inclinación de la punta explique que la fuerza aplicada en una de las direcciones $\langle 110 \rangle$ sea algo superior a la otra, por lo que se emitan mesas solamente en una de ellas. Este resultado se había obtenido anteriormente por simulación [2]. Ver también la Figura 3.8.

calentamiento suave ($\sim 600 \text{ C}^\circ$). En este caso, se espera que como consecuencia del bombardeo y posterior calentamiento, se genere una sobresaturación de adátomos y también de intersticiales por debajo de la superficie. Estos átomos extra pueden agruparse en planos cristalográficos y después por relajación, dar lugar a los lazos perfectos. Estos lazos perfectos serían el origen de las mesas (por un mecanismo similar al descrito anteriormente).

Por otro lado, dado el carácter flotante que posee la última capa, la reconstrucción de la superficie de Au no parece que deba influir ni en la generación de las mesas ni en su comportamiento. También, el hecho de que aparezcan las mesas en la superficie de Ag(001), que como es bien sabido no reconstruye, apoya este argumento.

En el presente trabajo hemos llevado a cabo un estudio sistemático de las características de los defectos tipo mesa, así como de su distribución espacial en torno a la nanoindentación. A continuación, discutimos los resultados más novedosos obtenidos:

3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación

1. Hemos encontrado (ver Figuras 3.9 y 3.10) que, con independencia de la orientación de la huella de la nanoindentación frente a los escalones (la reconstrucción sigue la dirección de los escalones), aparecen mesas con sus lados abruptos en direcciones paralelas y perpendiculares a los mismos. Por tanto, se observan mesas con sus lados abruptos perpendiculares a la dirección de la reconstrucción. Estas observaciones apoyan la idea de que estos defectos, no se ven influenciados por la reconstrucción. La observación de mesas en Ag(001) [2], superficie que no reconstruye, refuerza este argumento. Por otra parte puede verse en las imágenes anteriores, como las mesas cruzan escalones monoatómicos sin dificultad.
2. La observación experimental de mesas, en las cuales la reconstrucción es perpendicular a los lados abruptos (es decir, la reconstrucción sigue la dirección de la separación *s span*), permite inferir el carácter intersticial/vacante de estos lazos disociados. En la Figura 3.11, se aprecia que las mesas tienen una fila de la reconstrucción de menos en su interior. El espaciado interatómico en el volumen del Au es mayor que el espaciado interatómico en la última capa hexagonal, por lo que una franja de menos en el patrón tipo Moiré de la reconstrucción corresponde a una fila de átomos intersticiales en el cristal respecto a la superficie [9]. Los semilazos generados por nanoindentación y bombardeo tienen carácter intersticial y en ellos hay un plano extra de átomos.
3. La aparición simultánea de mesas en direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$ perpendiculares entre sí (para una misma indentación) es otro resultado experimental novedoso. Las simulaciones de dinámica molecular (ver [2] y Figura 3.8) muestran la emisión simultánea de mesas en las dos direcciones $\langle 110 \rangle$, pero esta doble emisión no se había obtenido con anterioridad experimentalmente. Las imágenes 3.9, 3.10 y 3.11 son la comprobación experimental de la emisión conjunta de varias mesas en ambas direcciones $\langle 110 \rangle$. Aunque las dos direcciones $\langle 110 \rangle$ son equivalentes, las imágenes muestran con más frecuencia la emisión de mesas en una de ellas solamente. Una ligera inclinación de la punta respecto de la normal a la muestra podría explicar este hecho. La componente de la fuerza aplicada en una de las dos direcciones $\langle 110 \rangle$ sería mayor que en la otra, y por consiguiente, se favorecería la generación de mesas en el primer caso respecto al segundo.
4. Configuraciones, que parecen equivalentes a las mesas producidas por nanoindentación en nuestras muestras de Au(001), también han sido obtenidas

Mesas en dos direcciones $\langle 110 \rangle$ perpendiculares en una misma huella

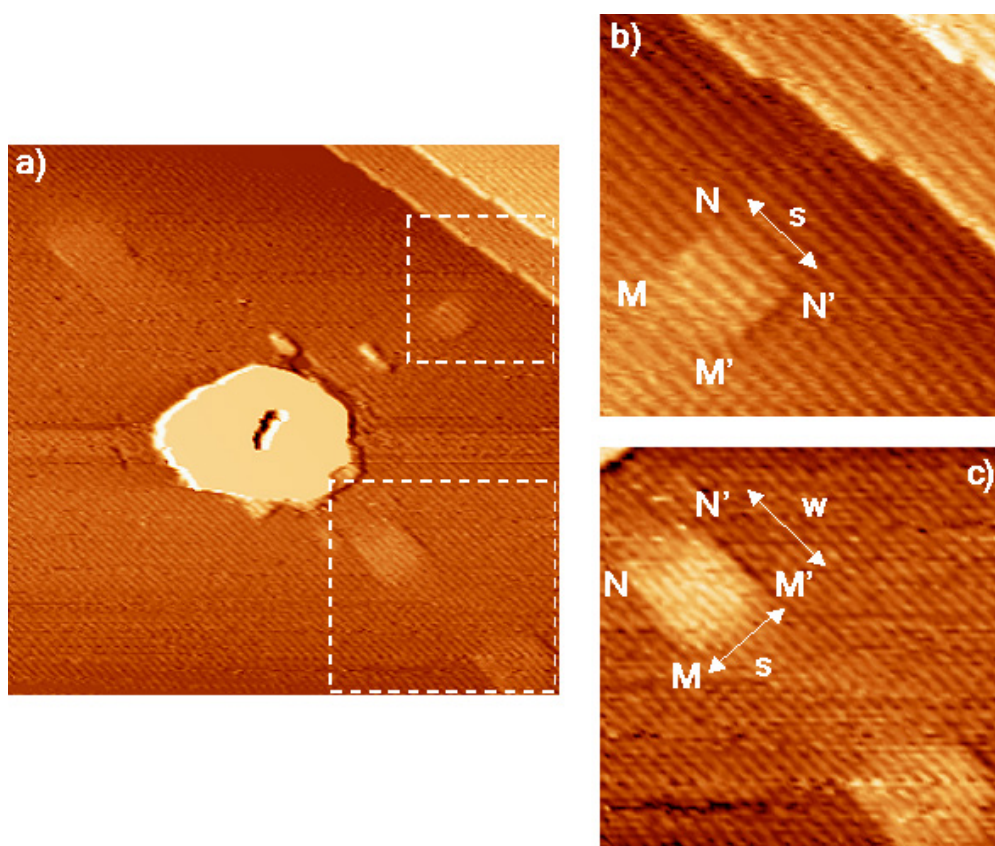


Figura 3.11: Imágenes ampliadas (a) $110 \times 110 \text{ nm}^2$, b) $27 \times 27 \text{ nm}^2$ y c) $40 \times 40 \text{ nm}^2$) de las mesas de la Figura 3.9. Se puede apreciar que falta una línea de la reconstrucción en el interior de la mesa, cuando la dirección de la reconstrucción es perpendicular a los bordes abruptos (es decir, cuando la reconstrucción sigue la dirección de la separación s (*span*)). Corresponde por efecto Moiré a un plano extra de átomos por debajo de la primera capa y por tanto, demuestra el carácter intersticial de las mesas.

3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación

experimentalmente en otros materiales como la barita (BaSO_4)¹⁰ [10], y mediante simulación en $\text{Ag}(001)$ [11] (aunque en este último caso, los autores no parecen reconocer ni interpretar la naturaleza del defecto).

3.2.2. Semilazos helicoidales

Como resultado de las nanoindentaciones efectuadas con la punta del microscopio, hemos identificado una nueva clase de defecto, distinto de la mesa, que hemos denominado semilazo helicoidal¹¹. Vamos ahora a caracterizar esta configuración y a demostrar que esta clase de configuración de dislocación da lugar a la formación de terrazas como las mostradas en las Figuras 3.2 y 3.3.

A continuación, describimos las principales características de las terrazas, lo que nos va a servir de punto de partida para comprender el mecanismo responsable de esta distribución de materia en superficie.

Como puede apreciarse en la Figura 3.12 (y en acuerdo con las Figuras 3.2 y 3.3) las terrazas:

1. Tienen bordes rectos y paralelos a las direcciones $\langle 110 \rangle$ de la traza de la nanoindentación.
2. Están formadas por escalones de altura monoatómica (~ 0.2 nm), generalmente por encima de la superficie original. En algunos casos se observan también terrazas con una altura monoatómica por debajo del nivel superficial previo (Figura 3.3).
3. Se superponen tanto con otras terrazas existentes previamente en la superficie como con otras nuevas generadas por la misma indentación.
4. No están centradas en el origen de la huella sino que se encuentran desplazadas respecto a éste.
5. Atraviesan escalones o 'bunching' de escalones sin dificultad y se extienden sin interrupción por áreas de la muestra a diferentes niveles atómicos.
6. Muestran estar formadas en algunos casos por algún escalón 'diagonal' que sigue globalmente direcciones $\langle 100 \rangle$. En imágenes tomadas con mayor resolución se detecta que estos escalones diagonales están constituidos por pequeños tramos en zig-zag, cada uno de los cuales sigue una de las dos direcciones $\langle 110 \rangle$.

*Características
de las terrazas
observadas con
STM*

¹⁰La barita cristaliza en el sistema ortorrómbico, donde la altura de los escalones es de 0.715 nm y la altura de la estructura equivalente a la mesa es de ~ 0.2 nm.

¹¹Resultados experimentales preliminares de la formación de terrazas por nanoindentación, en cuyo origen parecía encontrarse un mecanismo de dislocaciones, han sido mostradas en [3] y [12].

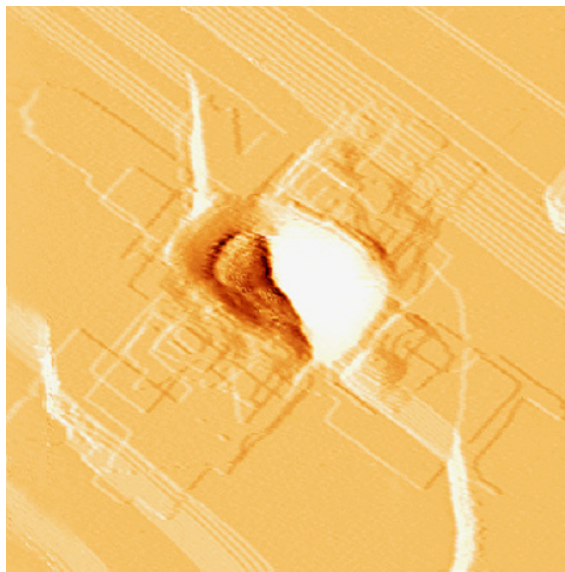


Figura 3.12: Múltiples terrazas observables en torno a la huella de la nanoindentación ($350 \times 350 \text{ nm}^2$). Los bordes de las terrazas son rectos y siguen direcciones $\langle 110 \rangle$ en la mayoría de los casos. Se aprecia alguna terraza diagonal según direcciones $\langle 100 \rangle$ (ver también Figuras 3.2 y 3.3).

En algunas ocasiones se observan adicionalmente terrazas que no están cerradas completamente. Estas terrazas terminan en un escalón con una dislocación helicoidal en su extremo como puede verse en la Figura 3.13. Las dislocaciones helicoidales están indicadas con las letras *s* y *s'*.

Mecanismos de dislocaciones para explicar la formación de terrazas

Todas estas imágenes serían difícilmente explicables en función de un proceso difusivo. Por el contrario, podemos interpretarlas convincentemente invocando un mecanismo de dislocación, que implica la generación y subsiguiente movimiento de dislocaciones tras la nanoindentación. En efecto, la formación de las terrazas se puede explicar si se supone que la nanoindentación crea un semilazo emergente en la superficie con al menos un segmento helicoidal (o con una componente helicoidal). La traza dejada en la superficie por el segmento helicoidal resultaría del deslizamiento (*glide*) y posterior *cross-slip* (deslizamiento cruzado) del segmento helicoidal entre planos $\{111\}$ adyacentes, a lo largo de direcciones $\langle 110 \rangle$ ¹². Por ejemplo, si para una

¹²Todos los resultados obtenidos hasta el presente por diferentes métodos de estudio indican que el sistema de deslizamiento operativo en el volumen para estructuras *fcc* es $\{111\}\langle 110 \rangle$ [13].

3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación

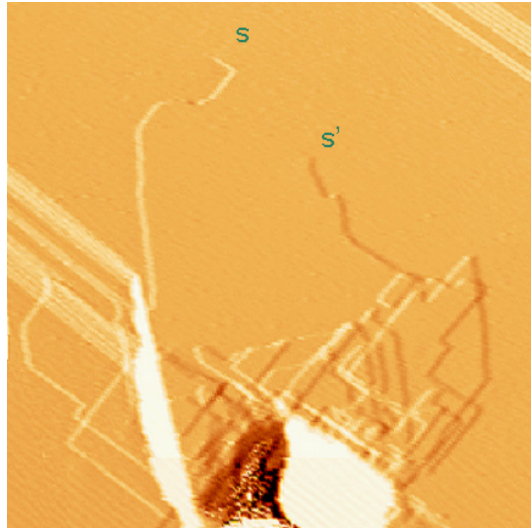


Figura 3.13: La imagen de STM ($390 \times 390 \text{ nm}^2$) muestra dos dislocaciones helicoidales s y s' en las que terminan sendos escalones creados por nanoindentación. Esta observación apoya la idea de un mecanismo de dislocación como responsable de la formación de las terrazas. Las trazas dejadas por segmentos helicoidales de un semilazo de dislocación en su deslizamiento (*glide*) dan lugar a los escalones. Tras sucesivos deslizamientos cruzados (*cross-slip*) pueden llegar a formarse terrazas cerradas.

superficie cuya normal es $[001]$, la dirección del vector de Burgers del segmento es la $[011]$, los dos planos en los que se produce el *cross-slip* serían $(11\bar{1})$ y $(\bar{1}11)$. La formación de la terraza tiene lugar tras sucesivos *cross-slip* entre planos $\{111\}$ paralelos dos a dos.

Un modelo basado en teoría de dislocaciones, que calcula las fuerzas que aparecen sobre el segmento que desliza y que da cuenta de estas observaciones experimentales se detalla en la sección 3.4.

Por otro lado, hay que mencionar otras observaciones paralelas que están en buen acuerdo con el modelo que proponemos. Citemos la formación de terrazas por nanoindentación con la punta de un microscopio AFM en diferentes muestras tales como BaSO_4 [10] o en láminas delgadas de Au crecidas sobre vidrio y sobre ClNa ¹³ [14]. También, se han obtenido terrazas semejantes en $\text{Al}(111)$ con simulaciones de nanoindentación [15], aunque estos autores no han hecho referencia explícitamente

¹³Resultados a este respecto se muestran en el Capítulo 6, sección 6.3.

al mecanismo de dislocación subyacente.

3.2.3. Terrazas diagonales y sistemas de deslizamiento anómalos

Como ya mencionamos en 3.2.2, con las terrazas diagonales hacemos referencia a terrazas compuestas por algún o algunos escalones que, globalmente, tienen una dirección $\langle 100 \rangle$ paralela a la superficie. Aunque los bordes de las terrazas suelen seguir predominantemente direcciones $\langle 110 \rangle$, la aparición de terrazas diagonales es relativamente frecuente (como puede comprobarse en las Figuras 3.3, 3.12, 3.13 y 3.21.). Una característica adicional de estos bordes es que son dentados. Aunque la dirección 'envolvente' es $\langle 100 \rangle$, las terrazas están constituidas por pequeños tramos en zig-zag, de direcciones $\langle 110 \rangle$ como puede apreciarse en el ejemplo de la Figura 3.14. Por otro lado, los recorridos seguidos por los escalones diagonales pueden ser considerables e incluso capaces de atravesar 'bunching' de escalones (ver la Figura 3.15).

La formación de estos escalones puede, en principio, tener orígenes distintos. Existen fundamentalmente dos hipótesis diferentes:

- El deslizamiento cruzado de segmentos helicoidales del semilazo según direcciones $\langle 110 \rangle$. El cambio frecuente de plano de deslizamiento podría deberse a interacciones con otros semilazos helicoidales creados por la indentación (tanto emergentes en la superficie como existentes por debajo de ésta) o con otros tipos de defectos previos a la misma (por ejemplo, impurezas).
- La existencia de un nuevo sistema de deslizamiento $\{100\}\langle 100 \rangle$. Posteriormente, un mecanismo de difusión podría ser responsable de la evolución de los escalones de bordes rectilíneos en direcciones $\langle 100 \rangle$ a bordes dentados según direcciones $\langle 110 \rangle$.

La primera hipótesis implicaría suponer una especie de continuo *cross-slip* de las dislocaciones helicoidales que constituyen los semilazos helicoidales. La presencia de defectos puntuales u otros lazos de dislocación puede inducir un *cross-slip* concreto, pero es difícil imaginar que disposición de defectos puede generar un patrón de *cross-slip* múltiple tan regular. Además, sería muy improbable que una localización aleatoria de impurezas o circunstancial de los lazos helicoidales, diera lugar a terrazas diagonales con una dirección global $\langle 100 \rangle$ tan clara, y aún menos con la frecuencia con la que son observadas.

Por el contrario, nuestros resultados experimentales parecen apuntar hacia la existencia de un sistema de deslizamiento anómalo $\{100\}\langle 100 \rangle$ ¹⁴.

¹⁴Otra posible opción también compatible con los resultados experimentales sería un sistema de

3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación

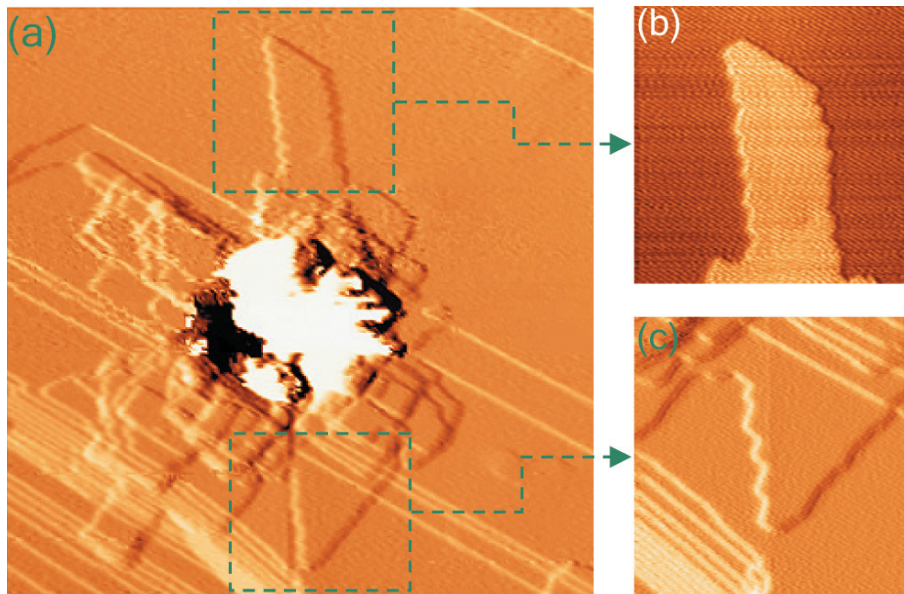


Figura 3.14: a) Imagen túnel ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) de una huella con formación de terrazas y algunas mesas. Pueden observarse dos terrazas 'diagonales', con algunos de sus bordes siguiendo direcciones $\langle 100 \rangle$. (b) ($90 \times 90 \text{ nm}^2$) y (c) ($75 \times 75 \text{ nm}^2$) Detalles de la imagen anterior donde se aprecia mejor el borde dentado de los escalones diagonales. Estos escalones están formados por pequeños tramos con direcciones $\langle 110 \rangle$.

En efecto, en cristales *fcc*, el sistema de deslizamiento habitual es $\{111\}\langle 110 \rangle$. Sin embargo, Cottrell [16] postuló ya en 1952 la posibilidad de sistemas de deslizamiento anómalos, que sólo se observaron en situaciones experimentales muy excepcionales [17], [18]. Posteriormente, en monocristales de Ag, Ni y Cu, se identificó [19] mediante microscopía electrónica de transmisión, un sistema de deslizamiento $\{100\}\langle 110 \rangle$. En este caso, las medidas se realizaron a temperatura ambiente y deformando las muestras con fuerzas de tensión. Además, simulaciones recientes [20] en Al, muestran tanto la formación de lazos disociados que deslizan en planos $\{111\}$ como la formación de lazos perfectos que deslizan en planos $\{100\}$. La aparición de estos últimos tiene lugar cuando las compresiones a que se somete el material son moderadamente elevadas en comparación con las necesarias para sobrepasar el límite elástico. Todo lo anteriormente dicho, apoya la argumentación de un nuevo deslizamiento $\{110\}\langle 100 \rangle$. Pero dada la mayor densidad atómica de los planos $\{100\}$, pensamos que es más favorable el sistema de deslizamiento $\{100\}\langle 100 \rangle$.

Evidencias de un sistema de deslizamiento anómalo

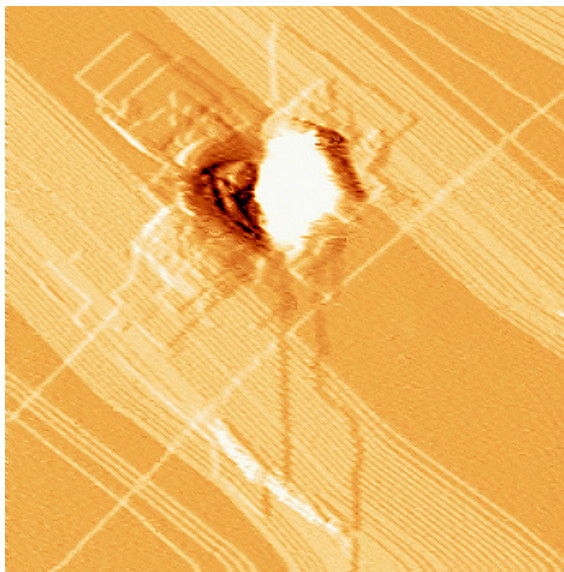


Figura 3.15: Las terrazas diagonales pueden ser de tamaños equivalentes a las de bordes rectilíneos según direcciones $\langle 110 \rangle$. Además, hemos observado como los escalones diagonales pueden no sólo recorrer distancias superiores a los 100 ó 200 nm, sino también atravesar escalones y 'bunching' de escalones sin dificultad como en esta imagen ($400 \times 400 \text{ nm}^2$).

sistema de deslizamiento que explique la aparición de las terrazas según direcciones globales $\langle 100 \rangle$ en la superficie de Au(001).

La existencia de estos sistemas de deslizamiento tan raramente observados pudiera estar influenciada por la proximidad de la superficie, ya que es conocido que algunas propiedades de los defectos cambian en la cercanía de la superficie. Por ejemplo, la anchura de la falta de apilamiento en dislocaciones disociadas aumenta cerca de la superficie [8], [21]. Por otra parte, en capas epitaxiales de GaAs/Ge y $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ [22], se han observado nuevos sistemas de deslizamiento en cuyo origen parece encontrarse la presencia de la superficie. Por tanto, no sería inusitado que la operación de estos planos de deslizamiento anómalos pueda favorecerse cerca de la superficie.

Por otro lado, hemos visto que los bordes de los escalones están formados por pequeños tramos $\langle 110 \rangle$. Esta forma de diente de sierra puede deberse a fenómenos difusivos. Los experimentos están realizados a temperatura ambiente y la difusión superficial podría tener cierta importancia. A menor escala, este fenómeno se pa-

3.2. Tipos de defectos generados por nanoindentación

recería al que tiene lugar en las superficies tras el corte de los monocristales a un ángulo pequeño respecto a la superficie compacta. Cabría por otra parte pensar que estas modificaciones en el borde de los escalones podrían también inducirse por el barrido de la punta del microscopio. Para analizar esta hipótesis se adquirieron imágenes sucesivas durante más de dos horas sobre el área de la Figura 3.16. En 3.16a) se muestra la terraza diagonal original y en 3.16b) la misma zona tras más de dos horas de barrido ininterrumpido. Como puede observarse, las modificaciones son muy ligeras e insuficientes para justificar que los cambios de dirección frecuentes sean motivados por efectos de la punta del STM. De este modo, creemos que son fenómenos de difusión que tienen lugar inmediatamente tras realizar la indentación y no posteriormente, tras la adquisición de imágenes túnel y favorecidos por la punta del STM.

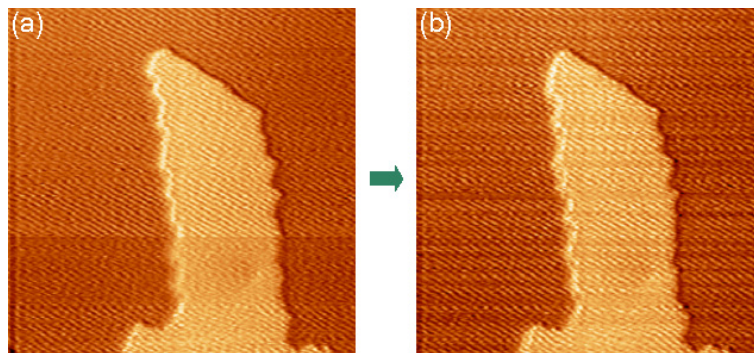


Figura 3.16: Área alrededor de una terraza diagonal de la figura 3.14 donde se han adquirido imágenes sucesivas, durante más de dos horas, con la finalidad de estudiar el efecto de la punta túnel sobre la morfología de los escalones. Al comparar las imágenes de la zona inicialmente a) y tras más de dos horas de barrido b), puede comprobarse como los cambios inducidos por la punta son muy ligeros y parecen descartar un efecto de la misma en la modificación del borde de estos escalones diagonales. Todas las imágenes en ese intervalo de tiempo fueron adquiridas a ~ 0.1 nA y -0.25 V de tensión túnel, algunas de ellas también cambiando el sentido del barrido (no observándose alteración alguna relevante).

De todo lo anterior, puede concluirse que alrededor de las nanoindentaciones en Au(001) se han observado dislocaciones con carácter helicoidal que parecen generadas no solamente por deslizamientos de planos según el sistema habitual $\{111\}\langle 110\rangle$, sino también por un sistema anómalo $\{100\}\langle 100\rangle$. En nuestro grupo se están realizando simulaciones atómicas de nanoindentación que ayudarán a establecer las condiciones para la operación de este sistema de deslizamiento adicional y esclarecer

la función que la superficie puede tener sobre su aparición.

3.3. Generación individual de defectos

El procedimiento de nanoindentación, que hemos desarrollado en nuestra investigación y que está descrito en la sección 3.1, permite alcanzar un control suficiente de esta técnica para poder generar los dos tipos de defectos anteriores (lazos helicoidales y mesas) de forma individual. En particular, se puede controlar la aparición individual de estos defectos en superficie tras realizar una nanoindentación e ir incrementando su número con nanoindentaciones sucesivas.

Generación individual de semilazos helicoidales

La Figura 3.17 muestra la huella de una indentación de pequeño tamaño que no crea una configuración de dislocación u otro tipo de defecto visible a su alrededor. Después de realizar una segunda nanoindentación (b) en el mismo punto en el que se realizó la primera (a), aparece una terraza de una altura monoatómica y tras una tercera (c), se crea otra terraza. En este último caso, la terraza tiene también una altura monoatómica pero de signo opuesto. Experimentos de este género nos permiten afirmar que los semilazos helicoidales pueden generarse individualmente.

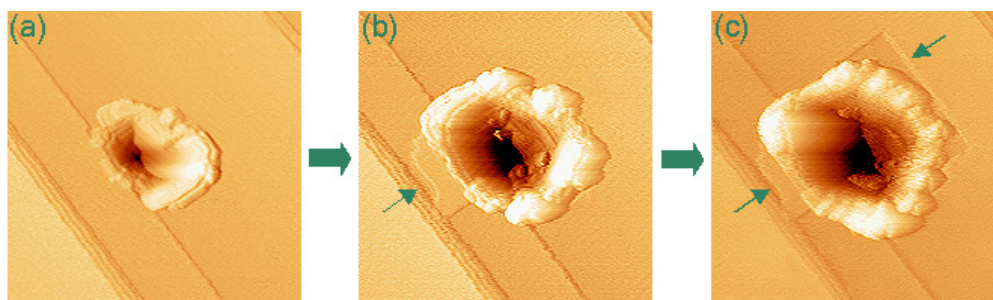


Figura 3.17: (a), (b) y (c) corresponden a sucesivas nanoindentaciones en el mismo punto de la superficie de Au(001). En todos los casos, el área de la imagen es $150 \times 150 \text{ nm}^2$. Después de la primera nanoindentación y aparte de su huella, no se aprecian defectos adicionales en la superficie. La segunda nanoindentación (b) da lugar a la formación de una terraza a la izquierda de la huella y la tercera, a una nueva terraza a su derecha (c). La aparición de las terrazas o lo que es lo mismo la generación de semilazos helicoidales emergentes en la superficie parece ser un proceso individual.

Queremos matizar que nuestras observaciones solamente nos permiten analizar los semilazos de dislocación generados de uno en uno en *superficie*. En efecto, la técnica de microscopia túnel es una técnica de superficie de manera que sólo posibilita

3.3. Generación individual de defectos

la observación de configuraciones de dislocación que intersecten dicha superficie (que tengan vectores de Burgers con alguna componente perpendicular a la misma). Por ello, no se puede descartar, que además de estos lazos emergentes en la superficie, pueda producirse la emisión de lazos que deslizan hacia el volumen, como sugieren diversas simulaciones teóricas [6], [15], [23].

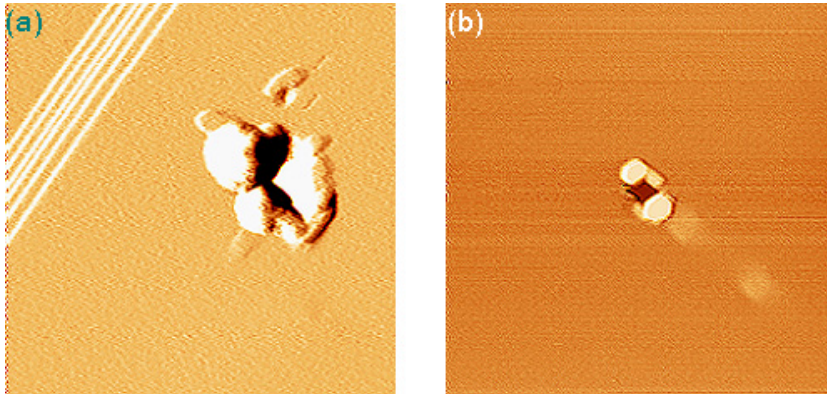


Figura 3.18: La técnica de nanoindentación permite generar mesas en un número muy pequeño: (a) la nanoindentación crea una mesa (imagen de $150 \times 150 \text{ nm}^2$) y (b) dos mesas (imagen de $180 \times 180 \text{ nm}^2$). Las mesas parece que también se generan individualmente, es decir, se emite un semilazo y luego desliza en una dirección $\langle 110 \rangle$. Este resultado es confirmado por simulaciones [2] en las cuales cerca de la punta se crea el semilazo (disociado ya) y luego se aleja de la nanoindentación según una dirección $\langle 110 \rangle$.

En general, como resultado de una única indentación, aparecen varias mesas, pero es posible también crearlas individualmente. La Figura 3.18(a) muestra una indentación con una única mesa mientras que la Figura 3.18(b) presenta dos. La generación de mesas parece también un proceso individual. Queremos subrayar que las simulaciones atomísticas [2] confirman este resultado. La mesa se crea cerca de la punta y luego desliza en una dirección $\langle 110 \rangle$, alejándose de la huella de la nanoindentación. Experimentalmente, se observan mediante STM a distancias próximas a las nanoindentaciones, siendo la explicación más sencilla, que queden ancladas por otros defectos existentes en la muestra. Si no fuera así, podrían alejarse suficientemente de la huella de la nanoindentación y no observarse en las imágenes túnel próximas a ésta última. Los experimentos de generación de mesas muestran que las mesas generadas, aparecen próximas a la huella de la indentación y alineadas a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ (con distancias entre ellas que, aunque variables según

Generación individual de mesas

la indentación, es infrecuente que superen los 30 nm).

La distribución espacial de mesas generadas por bombardeo iónico se diferencia en dos aspectos de la obtenida por el procedimiento de nanoindentación: las mesas aparecen en mayor número (para una misma área superficial) y además, existe una distribución espacial aleatoria de estos defectos. Esta última característica está de acuerdo con las diferencias existentes entre los dos procedimientos de generación de los defectos. La nanoindentación es una técnica local, mientras que el bombardeo iónico es global, a nivel del área barrida por el haz.

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

En investigaciones anteriores se demostró que las mesas son configuraciones de dislocación. En la presente memoria proponemos que las terrazas generadas en torno a la nanoindentación están originadas igualmente por configuraciones de dislocación en forma de semilazos helicoidales. En esta sección, vamos a introducir un nuevo modelo de dislocaciones que explique la formación de los semilazos helicoidales y, cómo en su desplazamiento, conforman las terrazas que observamos en la superficie de Au(001) tras las indentaciones. También en este apartado incluimos nuevos cálculos elásticos que, tomando como base el modelo de mesa propuesto anteriormente, justifican la configuración y distribución de las mesas (observadas experimentalmente en el presente trabajo) en torno a la huella de las nanoindentaciones.

La teoría de dislocaciones isótropa, aporta además una explicación conjunta de los dos tipos de defectos (configuraciones de dislocación) generados en la superficie de Au(001) mediante nanoindentación.

En la Figura 3.19 se muestra un esquema gráfico en el que se han representado ambos tipos de configuraciones de dislocación:

1. La mesa (semilazo ya disociado), con vector de Burgers \vec{b} paralelo a la superficie.
2. El semilazo helicoidal compuesto por dos segmentos helicoidales con vector de Burgers \vec{b} a lo largo de una dirección $\langle 110 \rangle$, inclinada respecto a la superficie, y unidos entre sí, por un tercero de carácter mixto y paralelo a la misma¹⁵. La

¹⁵Existen otras configuraciones posibles para el semilazo helicoidal pero ésta es quizás la más simple de entre las compatibles con los resultados experimentales. Las dislocaciones de este lazo propuesto son perfectas, aunque en cristales *fcc* es favorable la disociación de cada dislocación perfecta en dos parciales, dejando entre ellas una falta de apilamiento. De manera que no se puede descartar que el semilazo esté disociado. En este caso, el deslizamiento se produciría del mismo modo, ya que el plano de deslizamiento correspondería con el plano de la falta de apilamiento. Los

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

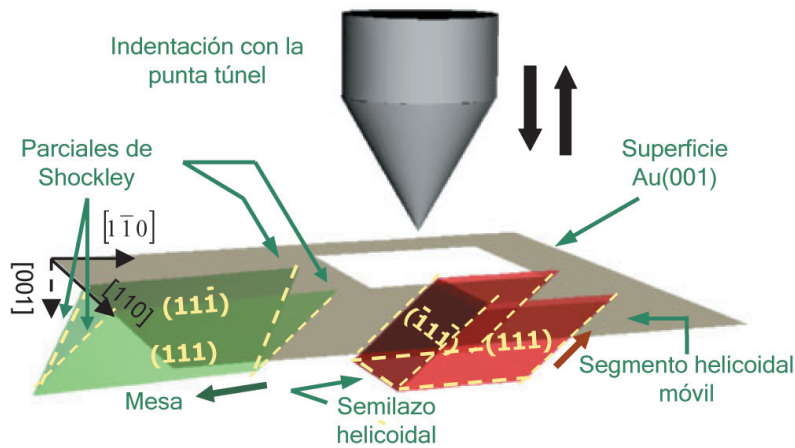


Figura 3.19: Esquema gráfico de las dos clases de configuración de dislocación (mesas y semilazos helicoidales) que se crean después de indentar la superficie de Au(001) con la punta del STM. Se muestran sus estructuras bajo la superficie y las direcciones y planos de deslizamiento. Más información en el texto.

formación de la terraza tiene lugar por deslizamiento de al menos uno de los segmentos helicoidales.

Se ha representado al segmento helicoidal móvil del lazo con vector de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}[10\bar{1}]$. Éste comienza a deslizarse en el plano (111) según la dirección $[\bar{1}10]$, para luego pasar a deslizarse según [110] en el plano adyacente $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Tras un segundo *cross-slip* pasa de nuevo a moverse en el plano (111) y a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$. Por tanto, los desplazamientos tienen lugar según planos de empaquetamiento compacto $\{111\}$ y en direcciones $\langle 110 \rangle$ como corresponde a un cristal *fcc*. Del mismo modo, para la mesa, el deslizamiento también tiene lugar en planos compactos y a lo largo de una dirección $\langle 110 \rangle$. En el caso de la figura 3.19, deslizaría según la dirección $[\bar{1}10]$ alejándose del centro de la indentación.

En la sección 2.4 se resumieron los principios de la teoría elástica de las dislocaciones en los que iba a basarse nuestro modelo de dislocaciones. En esos términos se puede decir que las nanoindentaciones introducen unas tensiones calculables, a partir de las cuales se pueden obtener las fuerzas que actúan sobre los planos de

cambios de plano por *cross-slip*, serían más complejos para el lazo disociado pero el resultado final sería el mismo que para el lazo perfecto. Por tanto, consideraremos la estructura más simple como un semilazo perfecto.

Origen de la formación de mesas y semilazos helicoidales

deslizamiento del cristal y en las direcciones de deslizamiento, y que producen tanto las configuraciones de dislocaciones como el movimiento de las mismas. De esta manera, la mesa (resultante de la disociación de un semilazo perfecto de dislocación) está originada por fuerzas de cizalla paralelas a la superficie; mientras que, el semilazo helicoidal, se genera por fuerzas de cizalla con, al menos, alguna componente perpendicular a la superficie.

3.4.1. Semilazos helicoidales y generación de terrazas en superficie

Modelo

Las tensiones introducidas por la indentación generan los semilazos helicoidales. En último término, estas tensiones son responsables de la formación de las terrazas observadas en las imágenes de microscopía túnel, por deslizamiento cruzado de los semilazos helicoidales. Vamos a suponer que los semilazos generados están constituidos, como en la Figura 3.19, por dos segmentos de dislocación helicoidal (con vectores tangentes $\vec{\xi}$ antiparalelos) unidos entre sí, por un segmento de dislocación mixto paralelo a la superficie. Además, para una descripción más sencilla, consideramos que uno de los dos segmentos helicoidales está anclado, mientras el otro puede deslizar libremente. De los seis vectores de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ (con a el parámetro de red, 0.408 nm) de las dislocaciones perfectas en cristales *fcc*, dos tienen direcciones paralelas a la superficie y por tanto, no producirán un desplazamiento vertical; de los cuatro restantes, se puede elegir cualquiera de ellos para el segmento helicoidal móvil.

El sistema de deslizamiento es $\{111\}\langle 110 \rangle$. Por tanto, dado que las nuevas direcciones de deslizamiento son $\langle 110 \rangle$, es más sencillo trabajar en un nuevo sistema de coordenadas en el que las direcciones de los ejes coordenados x e y correspondan a estas direcciones $\langle 110 \rangle$, para lo que ha de realizarse una rotación \mathbf{R} alrededor del eje z . Esta rotación \mathbf{R} se expresa en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

con el ángulo de giro $\theta = \pi/4$.

En este nuevo sistema de ejes, las nuevas coordenadas de un vector \vec{v} se expresarán mediante la transformación: $\vec{v}_r = \vec{v} \cdot \mathbf{R}^t$, donde \mathbf{R}^t es la matriz traspuesta de \mathbf{R} y el subíndice r hace referencia al vector expresado en el nuevo sistema de ejes.

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

Para caracterizar el deslizamiento del segmento helicoidal móvil del semilazo, vamos a emplear las ideas del modelo elástico descrito en el Capítulo 2. Primeramente, se determina el estado de tensiones producido por la nanoindentación, que vamos a asociar a una fuerza *puntual* F aplicada perpendicularmente a la superficie del Au(001) y hacia abajo (dirección positiva del eje z). Mediante la introducción de los desplazamientos resultantes de (2.6) en (2.3) obtenemos las deformaciones producidas por la indentación (más concretamente, el tensor de deformaciones ε_{ij} en cada punto). La utilización de la ecuación (2.5) nos permite hallar el tensor de tensiones σ_{ij} en cada punto.

Tensiones introducidas por una fuerza puntual aplicada

Posteriormente, haciendo uso de la expresión de Peach y Koehler (2.8) se puede calcular la fuerza que actúa sobre la dislocación helicoidal móvil (evaluando el tensor de tensiones σ_{ij} , en notación matricial σ , en el punto de la dislocación considerado). En nuestro nuevo sistema de coordenadas, la fuerza por unidad de longitud \vec{f}_r que actúa sobre la dislocación resulta ser:

Fuerza sobre una dislocación helicoidal

$$\vec{f}_r = \vec{b}_r \cdot \sigma \times \vec{\xi}_r \quad (3.1)$$

siendo σ el tensor de tensiones original¹⁶.

La fuerza total \vec{F}_r se obtiene por integración a lo largo de toda la longitud l del segmento de dislocación. Dado que los puntos de la línea de la dislocación se encuentran a lo largo de una recta descrita por la ecuación $\vec{r} = \vec{r}_0 + l \cdot p \vec{\xi}_r$ (con $p \in [0,1]$), la fuerza total \vec{F}_r se expresa por la integral:

$$\vec{F}_r = \int \vec{b}_r \cdot \sigma \times \vec{\xi}_r dl = \int_0^1 l \vec{b}_r \cdot \sigma((x_0, y_0, 0) + l \cdot p \vec{\xi}_r) \times \vec{\xi}_r dp \quad (3.2)$$

donde $\vec{r}=(x,y,z)$ y $\vec{r}_0=(x_0,y_0,0)$.

Dado un vector de Burgers \vec{b} y tangente unitario $\vec{\xi}$, conjuntamente con el sistema de coordenadas, se tiene que el deslizamiento puede tener lugar a lo largo de dos planos distintos (como en la figura 3.19). El deslizamiento puede ser cruzado (*cross-slip*) entre estos dos planos de deslizamiento. Nuestro modelo compara los valores de las proyecciones de la fuerza según cada una de las dos direcciones $\langle 110 \rangle$ y considera que el mayor de los dos determina la dirección local de deslizamiento. El

Mecanismo de deslizamiento

¹⁶Para una fuerza aplicada perpendicularmente a la superficie, el tensor de tensiones presenta simetría cilíndrica por lo que es invariante bajo una rotación alrededor del eje z . Sin embargo, la expresión (3.1) es correcta en un caso más general, puesto que sólo con rotar los vectores \vec{b} y $\vec{\xi}$ se obtiene la fuerza en el sistema de ejes rotado, $\vec{f}_r = \vec{b} \cdot \mathbf{R}^t \cdot \sigma \times \vec{\xi} \cdot \mathbf{R}^t = \mathbf{R} \cdot (\vec{b} \cdot \sigma \times \vec{\xi}) \cdot \mathbf{R}^t = \mathbf{R} \cdot \vec{f} \cdot \mathbf{R}^t$.

cambio de plano de deslizamiento tiene lugar cuando la proyección de la fuerza, en la dirección asociada a la del plano de deslizamiento actual, es excedida por la fuerza en la dirección del otro plano $\{111\}$. Dicho proceso puede producirse repetidas veces de manera que, si tras sucesivos deslizamientos cruzados se circunda totalmente la dislocación, se puede crear una terraza cerrada.

Resultados numéricos

A continuación, vamos a mostrar resultados numéricos del modelo. Los valores de las constantes elásticas utilizadas en este cálculo se han obtenido según las fórmulas de Voigt [24], $\mu=32.2$ GPa y $\lambda=128.8$ GPa.

Adicionalmente, necesitamos saber el valor de F en la ecuación 2.6, que es el valor de la fuerza aplicada en el origen de coordenadas. Sin embargo, con el microscopio túnel no podemos conocer directamente la fuerza que se ejerce sobre la superficie durante la indentación. Para obtener un orden de magnitud, podemos, por un lado, emplear los valores obtenidos en experimentos de nanoindentación realizados en condiciones similares a los nuestros y por otro, realizar una estimación teórica de dicha fuerza aplicada.

En el primer caso, podemos considerar los valores de la fuerza medidos mediante un nanoindentador, en experimentos realizados sobre monocristales de Al (en diferentes orientaciones) y policristales de Al y Cu [25], [26], que dan lugar a huellas similares. Las fuerzas aplicadas en los estadios iniciales de plasticidad de estos experimentos son aproximadamente de $10 \mu\text{N}$. Estos valores son compatibles con medidas realizadas [27] en monocristales de Au. En este caso, se aprecia, aunque con menos definición, el comienzo de los fenómenos plásticos para la cara (001) en torno a los $20 \mu\text{N}$. Más recientemente, mediante microscopía de fuerzas atómicas y en láminas de Au sobre CINA [14] hemos observado fenómenos plásticos con fuerzas cercanas a los $10 \mu\text{N}$ ¹⁷, en concordancia con los demás experimentos.

En el segundo caso, podríamos hacer una estimación, haciendo uso del modelo de contacto de Hertz¹⁸. Utilizando la ecuación A.21 podemos calcular la fuerza aplicada si conocemos el radio del indentador, el módulo de Young reducido¹⁹ y la

Valor de la fuerza puntual aplicada

¹⁷Las primeras huellas se detectan con valores de fuerzas cercanos a $1 \mu\text{N}$. La aparición de configuraciones de dislocación emergentes en superficie, de características equivalentes a las obtenidas mediante STM, comienzan a observarse para Au(111) en valores cercanos a los $4 \mu\text{N}$. Huellas con tamaños similares a las obtenidas con STM y con terrazas amplias resultan de fuerzas aplicadas próximas a los $10 \mu\text{N}$. Información adicional sobre estos experimentos se presenta en el Capítulo 6, apartado 6.3.

¹⁸En el apéndice A se incluye una introducción al modelo.

¹⁹Se obtiene de A.7 y empleando los módulos de Young de volumen del Au y del tungsteno (W).

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

profundidad de la huella. Si usamos como profundidad de la huella, el valor promedio para huellas relativamente grandes con bastantes terrazas ~ 7 nm y el radio, estimado a partir de nuestras nanoindentaciones ~ 72 nm (ver Capítulo 6), obtenemos una fuerza aplicada de $\sim 20 \mu\text{N}$. Al margen de las incertidumbres en los valores de las magnitudes utilizadas y las propias simplificaciones del modelo, podemos ver que es similar a los medidos experimentalmente mediante nanoindentación. Y por tanto, es razonable suponer que la fuerza aplicada sea de unos pocos μN y que para las huellas de tamaño intermedio-grande esté acotada superiormente, por valores de $\sim 20 \mu\text{N}$.

La altura de las terrazas viene dada por el producto escalar de $\vec{b} \cdot \vec{n}$, donde \vec{b} , es el vector de Burgers de la dislocación y \vec{n} , es la normal a la superficie (que dada la orientación de nuestro sistema de coordenadas es $[00\bar{1}]$). Dependiendo del sentido del vector de Burgers, podemos obtener terrazas de una altura de 0.208 nm por encima de la superficie o por debajo de la misma. Por consiguiente, las observaciones experimentales de la sección 3.2.2, donde se muestran ambos tipos de terrazas, son explicables con este modelo. Si seleccionamos, por ejemplo, como vector de Burgers de la dislocación helicoidal $\vec{b} = \frac{a}{2}[10\bar{1}]$ y como vector tangente unitario $\vec{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1}0\bar{1}]$ (vectores en el sistema cristalográfico, antes de la rotación de $\pi/4$), las terrazas creadas tendrán una altura atómica por encima de la superficie.

Altura de las terrazas

La longitud l del segmento de dislocación es un valor que ha de ser estimado. Las profundidades de las huellas que presentan numerosas terrazas, medidas a partir de las imágenes de microscopia túnel, son superiores a los 5 nm y próximos a los 10 nm. Este rango de valores podría entonces constituir un valor aceptable para las longitudes de los segmentos de dislocación. Por otra parte, los modelos de simulación de nanoindentaciones [23], [26], [28] muestran la creación de defectos y lazos de dislocación a profundidades superiores a las correspondientes a la penetración de los indentadores; de modo que pueden también ser superiores las longitudes de las dislocaciones. Además, podemos estimar un valor para dicha longitud empleando nuevamente el modelo de Hertz y determinando el punto en el cual la tensión de cizalla es máxima²⁰. El punto donde sea máxima, para una fuerza externa dada, nos indica la región del sólido en que se producirán los primeros deslizamientos de planos y la generación de dislocaciones. Si procedemos a determinarlo para la fuerza estimada con Hertz de $\sim 20 \mu\text{N}$, obtenemos una profundidad de ~ 13 nm. Por tanto, un rango entre 10 y 20 nm parece más que razonable, si tenemos en cuenta los diferentes argumentos y queremos simular terrazas que aparecen como resultado de huellas relativamente grandes.

²⁰Información detallada sobre este procedimiento de cálculo y su relación con la plasticidad incipiente se presenta en el Capítulo 6.

Campo de fuerzas en la muestra

Finalmente, hay que seleccionar los puntos iniciales en la superficie $(x_0, y_0, 0)$, que localizan la posición inicial del segmento de dislocación. En principio, puede elegirse cualquier punto como inicial (con la excepción del origen de coordenadas, donde se aplica la fuerza puntual). Sin embargo, el conocimiento de la distribución del campo de tensiones ayuda a predecir el recorrido de un segmento de dislocación como resultado de la fuerza aplicada. Esto es posible, ya que podemos conocer la distribución del campo de fuerzas en planos paralelos a la superficie (y para diferentes profundidades z) a partir de la ecuación 3.1. Una representación de mayor utilidad consiste en dibujar, en cada punto, un vector con la componente del campo de fuerzas mayor de las dos posibles²¹, puesto que los desplazamientos del segmento de dislocación tendrán lugar siguiendo este criterio. Este vector estará dirigido según uno de los dos ejes de coordenadas, salvo cuando las dos componentes son de igual magnitud, en cuyo caso se han representado ambas (y el vector está orientado 45° respecto a los ejes). Por tanto, cada vector indicará la dirección y sentido en que va a deslizar el segmento de dislocación situado en ese punto.

Creación de una terraza

Esto es lo que puede verse en la Figura 3.20. En 3.20(a) se muestra el campo de fuerzas para $z=0$ nm y en (b) para $z=10$ nm. Las direcciones de los ejes x e y , corresponden a las direcciones $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[110]$, es decir, indican las direcciones de deslizamiento. Puede verse como hay dos zonas en torno a las cuales se pueden crear terrazas cerradas²². Estas regiones varían de tamaño con la profundidad, lo que es lógico ya que el vector de Burgers no es perpendicular a la superficie. A partir de las dos representaciones podemos tener una idea de como va a resultar el movimiento del segmento helicoidal, ya que en el cálculo se integra a toda la longitud del segmento. Estas representaciones del campo de fuerzas corresponden a los vectores $\vec{b} = \frac{a}{2}[10\bar{1}]$ y $\vec{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1}0\bar{1}]$. Si elegimos como $(x_0, y_0, 0) = (45, -45, 0)$ (expresados en nm), podemos predecir la creación de una terraza cerrada. Los resultados del modelo con este punto inicial y $l=20$ nm aparecen en 3.20(c) y (d). Se han incluido dos pasos del cálculo para mostrar con claridad la formación de la terraza. La línea blanca representa la intersección del segmento de dislocación con la superficie y como éste se desplaza como resultado del campo de fuerzas existente. El recuadro negro quiere mostrar el tamaño de la huella de la nanoindentación, indicado como referencia, para comparar con los tamaños reales de las nanoindentaciones experimentales. No tiene relación

²¹Cada componente del vector es el valor de la proyección de la fuerza según las dos direcciones de deslizamiento posible. Así, la primera componente es la proyección de la fuerza según la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ (eje x) y la segunda componente, la dirección $[110]$ (eje y).

²²Las regiones en las que se produce el cierre de las terrazas depende de la elección de los vectores de Burgers; y el sentido de movimiento del segmento de dislocación, del signo relativo de los vectores de Burgers \vec{b} y tangente $\vec{\xi}$ [29].

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

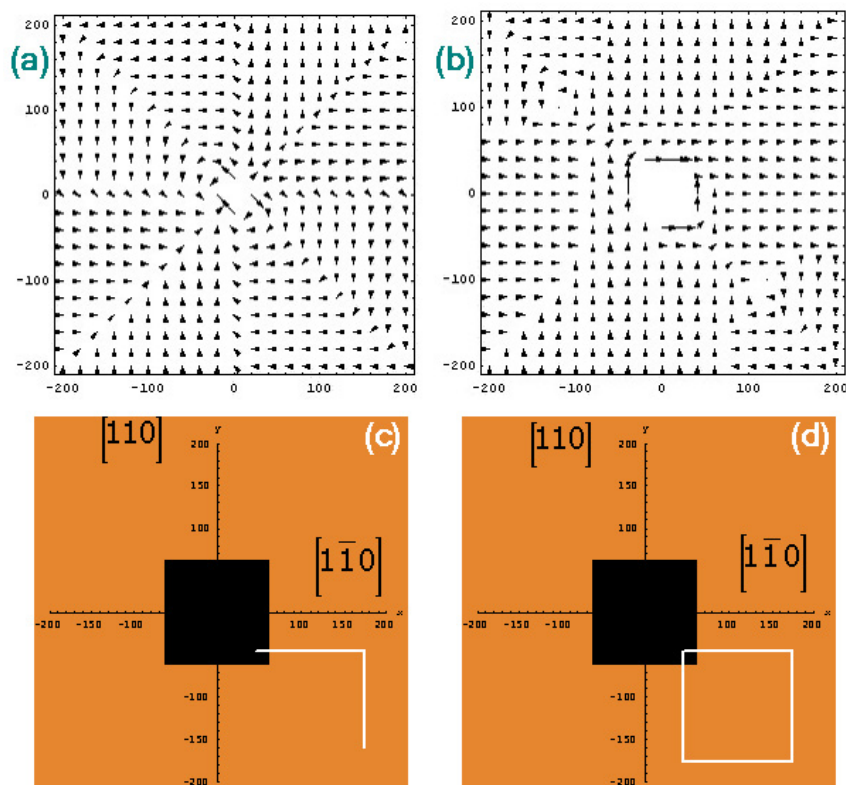


Figura 3.20: Campos de fuerzas calculados a partir de una fuerza puntual en el origen para (a) $z=0$ nm, nivel de la superficie y (b) a una profundidad de 10 nm. Los ejes x e y corresponden a las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[110]$. La magnitud de los vectores está reescalada. En las proximidades del origen el valor de las fuerzas es muy superior y para claridad de la representación se han omitido. La dirección y sentido de los vectores sigue el criterio del modelo, es decir, sólo se representa la componente de la fuerza mayor en la dirección correspondiente de deslizamiento, ya sea $[1\bar{1}0]$ o $[110]$ (aparecen las dos componentes en los puntos en que coinciden sus valores). De la observación del campo de fuerzas se pueden reconocer dos zonas en las cuales las terrazas se cierran. (c) y (d) Dos pasos de la ejecución del modelo teniendo como punto inicial de la dislocación $(x_0, y_0, 0) = (45, -45, 0)$. La línea blanca describe la intersección del segmento de dislocación con la superficie a lo largo de su recorrido. Puede comprobarse como el modelo simula la formación de terrazas de bordes rectos según direcciones $\langle 110 \rangle$ y en torno a puntos desplazados del origen de coordenadas. El recuadro negro representa el área de la huella de la indentación y se ha elegido del mismo tamaño que la huella de la Figura 3.21. No tiene otro significado, ya que la fuerza aplicada es puntual. El modelo es capaz también de reproducir el tamaño y la forma de la terraza experimental que se encuentra en la parte inferior de la imagen de la Figura 3.21.

con el cálculo, ya que el modelo corresponde a una fuerza puntual.

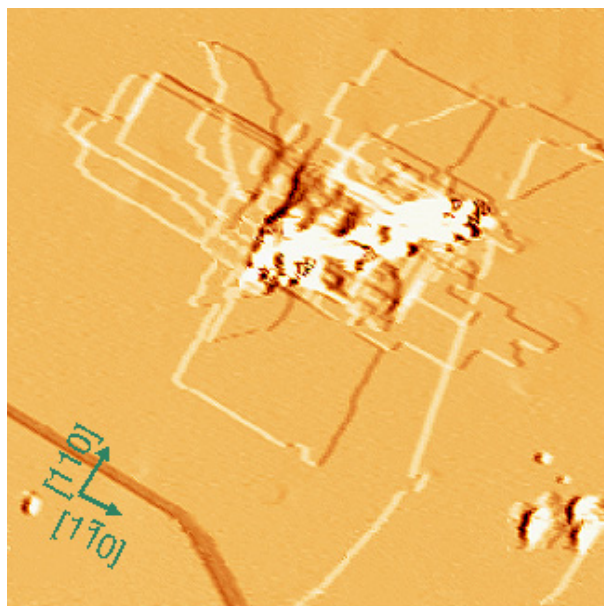


Figura 3.21: Imagen túnel ($470 \times 470 \text{ nm}^2$) de una nanoindentación con amplias terrazas monoatómicas, fundamentalmente de bordes según direcciones $\langle 110 \rangle$. Se puede comprobar la similitud tanto en forma como en tamaño entre la terraza situada en el borde inferior de la huella y la simulada mediante el modelo de dislocación (ver Figura 3.20).

El campo de tensiones sirve como guía para analizar la formación de las terrazas. De hecho, se obtiene la misma terraza si se parte del punto $(x_0, y_0, 0) = (300, -300, 0)$ y otras de tamaño ligeramente menor, tomando como origen del cálculo $(x_0, y_0, 0) = (50, -50, 0)$ ó $(60, -45, 0)$. La elección del punto de la Figura 3.20(c) y (d), es tal que se puedan contrastar estos resultados con la imagen túnel de la Figura 3.21. Además, es más lógico que se generen lazos de dislocación próximos al origen de la huella, donde las tensiones introducidas por la nanoindentación son mayores.

*Resultados
del modelo de
generación de
terrazas*

Comparando la imagen túnel de la Figura 3.21 con el resultado del cálculo (Figura 3.20(d)), podemos comprobar la validez del modelo. Éste consigue explicar la mayor parte de las características de las terrazas, así:

- Los bordes de las terrazas calculadas son rectos y paralelos a la traza de la indentación y siguen, como los experimentales, direcciones $\langle 110 \rangle$.

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

- Las terrazas simuladas no rodean a la huella sino que están desplazadas del centro de la misma. Se crean alrededor de puntos fuera de ella, como las terrazas de las imágenes de microscopía túnel (Figura 3.21 y figuras de la sección 3.2.2).
- La altura de las mismas es monoatómica, como las experimentales, ya que corresponde al producto de $\vec{b} \cdot \vec{n}$. Como se ha comentado anteriormente, dependiendo del signo del vector de Burgers \vec{b} , la terraza tendrá una altura atómica por encima o por debajo del nivel superficial. En la Figura 3.22 se ha incluido una representación tridimensional de la formación de la terraza.
- El tamaño y forma general de la terraza simulada es el mismo que el de la terraza situada en la parte inferior de la huella de la nanoindentación de la Figura 3.21. La elección de los vectores \vec{b} y $\vec{\xi}$ junto con la profundidad del segmento de dislocación y el punto inicial del cálculo adecuados, permite generar terrazas de tamaños diferentes, que están en buen acuerdo con las obtenidas experimentalmente.

Este modelo nos permite explicar las tendencias generales observadas en la geometría de las terrazas pero no pretende reproducir todos los detalles de una terraza experimental concreta. Hay que tener en cuenta que la simulación considera al cristal como perfecto, libre de impurezas, inclusiones u otro tipo de defectos. Estos defectos son capaces de impedir el deslizamiento en un plano dado y obligar a la dislocación a cambiar de plano mediante el mecanismo de *cross-slip*. Las terrazas experimentales suelen presentar cambios de dirección más frecuentes que las simuladas, probablemente por estas razones. Adicionalmente, la creación de numerosas terrazas (y probablemente la generación de gran cantidad de defectos por debajo de la superficie) implica que el campo de tensiones al que se ve sometido un lazo de dislocación concreto es más complejo que el simulado. De hecho, las interacciones entre los diversos semilazos de dislocación presentes, aunque no impidan la superposición de las terrazas, pueden modificar sus formas.

Por otro parte, hay dos simplificaciones del modelo que hemos discutido: la aplicación de una fuerza *puntual* y la dirección de ésta última, perpendicularmente a la superficie.

Respecto a la segunda simplificación, se estudió [29] la posibilidad de aplicar una fuerza no exactamente perpendicular a la superficie, con ángulos de desviación respecto a esta perpendicular de algún grado²³. Para las mismas posiciones que en

²³Dadas las condiciones experimentales y puesto que se realiza una compensación electrónica, los ángulos de desviación respecto a la normal de la punta túnel deben ser muy pequeños, probablemente inferiores a 1°.

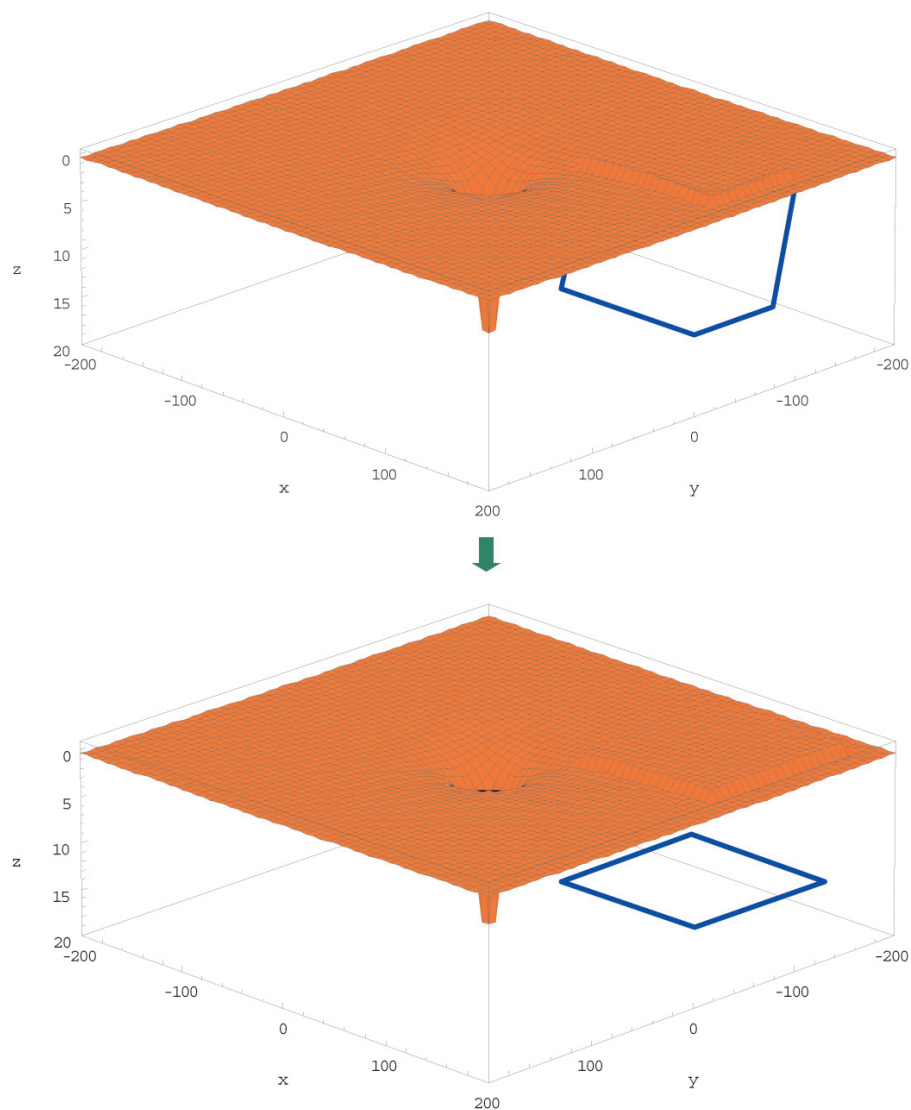


Figura 3.22: Representación en tres dimensiones del proceso de formación de la terraza de la Figura 3.20 por deslizamiento cruzado del segmento de dislocación móvil. Se ha dibujado el semilazo de dislocación conforme el segmento móvil de vector de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}[10\bar{1}]$ y tangente unitario $\vec{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1}0\bar{1}]$ desliza. Al crearse la terraza se forma un lazo de dislocación a una profundidad de 20 nm y cuya naturaleza sería de vacantes. La nanoindentación se ha representado mediante la componente u_z del desplazamiento de la ecuación (2.6) para una fuerza aplicada de $10 \mu\text{N}$. Los planos de deslizamiento son (111) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

la fuerza aplicada perpendicularmente a la superficie, aunque el comportamiento en líneas generales era el mismo, se observaron cambios en el desplazamiento del segmento de dislocación, que resultaban en terrazas más pequeñas y ligeramente más rectangulares. La ruptura de simetría, motivada por la aplicación de una fuerza mayor en una cierta dirección, dificultaba el cierre de las terrazas en posiciones donde antes era más probable su creación y/o alteraba la forma cuadrada de las mismas. Todo ello dependía mucho del punto considerado y de la dirección de la fuerza, por lo que es difícil estimar en qué grado tenía lugar dicho efecto.

Extensión del modelo a fuerzas no puntuales

El modelo de generación de terrazas puede modificarse para incluir fuerzas distribuidas en un área, aplicando las ecuaciones 2.7. La determinación del tensor de tensiones introducidas por la indentación se realiza a partir de los desplazamientos, como se ha explicado en la sección 2.4. El procedimiento es equivalente al utilizado para la fuerza puntual, salvo que ahora hemos de considerar una expresión para la fuerza por unidad de área debida a la indentación, $P'(x',y')$ (según la notación empleada en la sección 2.4). Hemos estudiado dos casos diferentes: una fuerza aplicada por unidad de área uniforme y una fuerza que sigue una distribución tipo Hertz. Son dos distribuciones de fuerzas diferentes, que sirven para acotar la distribución experimental de fuerzas, aunque ninguna de ellas corresponda exactamente a la fuerza aplicada.

En el caso de la fuerza uniforme, se considera un área rectangular a lo largo de la cual se distribuye uniformemente el valor de la fuerza aplicada puntual F . En el segundo caso, se emplea para el cálculo una fuerza distribuida según el modelo de Hertz²⁴, en el que el área de contacto es circular de radio a . En este caso, la fuerza por unidad de área se expresa por la ecuación [30]

$$p = p_0 \cdot (1 - (r/a)^2)^{1/2} \quad (3.3)$$

donde $p_0 = 3F/2\pi a^2$ y F es la fuerza aplicada (mismo valor de la fuerza puntual aplicada). El radio a se elige de tal modo que el área del círculo sea igual al área cuadrada de la huella para una fuerza distribuida uniformemente. La distancia desde el origen a los distintos puntos de la huella está indicada por r , es decir, es igual a $\sqrt{x'^2 + y'^2}$ según la notación empleada en la sección 2.4.

Para cada una de las distribuciones de fuerzas, obtendremos una distribución de tensiones en el sólido distinta. Del análisis de esta distribución de tensiones, es decir,

²⁴En el apéndice A se ha incluido un análisis más completo del modelo de contacto elástico de Hertz.

de la variación espacial de las componentes del tensor de tensiones, podemos conocer el efecto que cada tipo de fuerza ejerce sobre las trayectorias de los segmentos de dislocación.

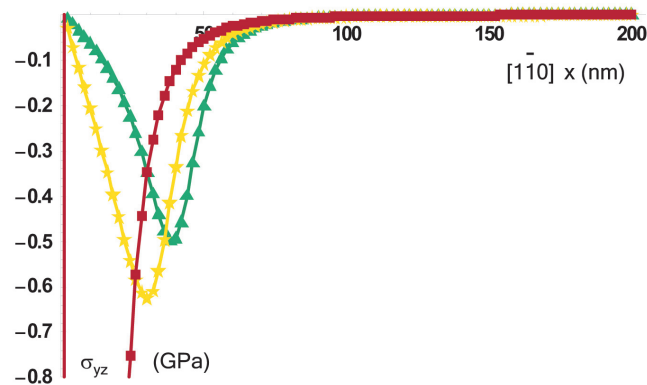


Figura 3.23: Variación con la distancia a lo largo de una dirección de deslizamiento, de la componente σ_{yz} del tensor de tensiones para las tres distribuciones de fuerza analizadas: una fuerza puntual de $10 \mu\text{N}$ en el origen (rojo), una fuerza uniformemente distribuida en el área de la huella (verde) y una fuerza que sigue una distribución de Hertz (amarillo). La dirección del eje x elegida es $[\bar{1}10]$, $y=0$ (es decir, según la dirección $[110]$). Las curvas corresponden a una profundidad z de 10 nm . Como puede apreciarse, cuando la distancia x crece, las tres gráficas tienden a valores idénticos, lo que explica los mismos comportamientos del modelo de generación de terrazas suficientemente lejos del origen, para los tres tipos de fuerzas. La forma de las curvas en los tres casos es equivalente, aunque la posición y el valor del máximo varíe en cada caso. El valor extremo de la curva de tensión para la fuerza puntual es de prácticamente -10 GPa (no incluido en la gráfica). El valor de la tensión es cero en el origen de coordenadas en los tres casos. Para más información sobre el comportamiento del modelo en sus proximidades, ver texto.

En la Figura 3.23, se ha representado, por ejemplo, la variación de la componente σ_{yz} ²⁵ del tensor de tensiones con la distancia, según una de las dos direcciones de deslizamiento, para cada uno de los tres tipos de fuerzas. La curva de color rojo muestra la componente σ_{yz} tras aplicar una fuerza puntual de $10 \mu\text{N}$. Las curvas de color amarillo y verde, corresponden respectivamente a una fuerza aplicada que sigue la distribución de Hertz y a una fuerza uniformemente distribuida (en ambos

²⁵Las componentes σ_{yz} y σ_{xz} del tensor de tensiones σ tienen valores superiores, casi un orden de magnitud, al resto de las componentes, por lo que tendrán más importancia en los cálculos. De ahí que se haya seleccionado σ_{yz} para analizar la evolución de las tensiones con la distancia.

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

casos, el valor de F también es $10 \mu\text{N}$). Se ha elegido un área total de 3600 nm^2 (es decir, una semianchura de 30 nm en la huella cuadrada y un radio de Hertz de 33.8 nm), típica de las huellas de tamaño intermedio, que muestran terrazas a su alrededor.

Como puede verse las tres gráficas convergen a los mismos valores al alejarnos suficientemente del origen de coordenadas. Por tanto, no es de extrañar que se obtengan en los tres casos los mismos resultados para el modelo de generación de terrazas, si los segmentos de dislocación deslizan sin aproximarse al borde de la huella de la nanoindentación.

Sin embargo, cuando nos aproximamos al borde de la huella (a una distancia del origen para este caso de unos 30 nm), las tensiones comienzan a diferenciarse para cada tipo de fuerza aplicada. La forma de las curvas es la misma en los tres casos, aunque el valor máximo y su posición sean distintos en cada uno (el valor máximo de σ_{yz} para la fuerza puntual es prácticamente -10 GPa y no se ha incluido en la gráfica). Dentro del área de la huella, las trayectorias descritas por los segmentos helicoidales según el modelo de generación de terrazas difieren en función de la distribución de fuerzas considerada, especialmente para el caso de la fuerza aplicada uniformemente. En este caso, se obtienen trayectorias que rodean el borde de la huella. Estos resultados son poco realistas por problemas de convergencia de las integraciones (probablemente motivados por un salto abrupto del valor de la fuerza aplicada en el contorno de la huella).

Signo de las terrazas generadas

El modelo de dislocaciones propuesto justifica la altura de las terrazas generadas y el signo de éstas. Las terrazas pueden tener una altura de 0.204 nm por encima o por debajo del nivel superficial, dependiendo del signo del vector de Burgers de la dislocación con respecto a la normal a la superficie. Experimentalmente se observa que ambos tipos se pueden generar simultáneamente en una misma indentación. En este subapartado, queremos analizar el origen de la formación de los dos tipos de terrazas. Para ello debemos demostrar que para una misma fuerza aplicada en la nanoindentación, pueden aparecer fuerzas de cizalla con componentes perpendiculares a la superficie de distinto signo. Estas fuerzas de cizalla producen deslizamientos de planos $\{111\}$, que tienen lugar en direcciones opuestas $\langle 110 \rangle$ ²⁶. Los semilazos de

²⁶Determinar la fuerza que actúa sobre un semilazo de dislocación en su dirección de deslizamiento (glide) es equivalente a calcular la fuerza de cizalla sobre el plano de deslizamiento (slip) correspondiente y en la misma dirección de deslizamiento. Dicha equivalencia está demostrada en el apéndice B.

dislocación correspondientes generan, a su vez, escalones y terrazas de alturas 0.204 nm *por encima* o *por debajo* del nivel superficial.

En el cálculo que a continuación se presenta, determinamos las fuerzas medias por unidad de superficie que experimenta un elemento de plano de deslizamiento {111} por acción del campo de tensiones introducido por la nanoindentación. Primeramente, se determinan las tensiones de cizalla sobre el plano de deslizamiento y a lo largo de la dirección de deslizamiento, que denominamos tensión de cizalla eficaz²⁷. Para un punto (x,y,z) perteneciente al plano, se expresa matemáticamente como:

$$\sigma_{\text{eficaz}} = (\sigma(x, y, z) \cdot \vec{n}) \cdot \vec{s} \quad (3.4)$$

donde \vec{n} es la normal del plano de deslizamiento y \vec{s} , el vector unitario en la dirección de deslizamiento del plano.

La tensión de cizalla σ_{eficaz} está definida para cada punto del sólido. A continuación, determinamos la tensión de cizalla promedio $\sigma_{\text{ef,p}}$, que se obtiene integrando la tensión de cizalla a lo largo de un elemento de plano y normalizando por su área correspondiente. Esta tensión $\sigma_{\text{ef,p}}$ nos da información del valor medio de la tensión de cizalla necesaria para desplazar un elemento de plano {111}. Su signo nos indica el sentido de dicho desplazamiento. Si determinamos $\sigma_{\text{ef,p}}$ para diferentes distancias al origen de coordenadas (donde se efectúa la nanoindentación) y profundidades, obtenemos una dependencia espacial de la misma, que nos indicará si es posible generar terrazas por encima y por debajo del nivel superficial.

Análisis de tensiones para explicar la formación de terrazas de distinto signo

En la Figura 3.24 se muestra el resultado de estos cálculos. En 3.24a) se incluye una representación de la geometría empleada en el problema. Para simplificar la figura se ha omitido la huella de la nanoindentación. El plano de deslizamiento para el cual se ha efectuado el cálculo ha sido el (111). Las dos direcciones que definen el plano son: la dirección según la cual desliza, $[\bar{1}01]$ (dirección del vector de Burgers) y la dirección $[\bar{1}10]$, a lo largo del escalón resultante del deslizamiento. El elemento de plano en el que se realiza la integración, corresponde a este escalón. Para el cálculo se ha elegido una longitud del mismo de 10 nm, según la dirección $[\bar{1}10]$. La variación con la distancia de la tensión de cizalla $\sigma_{\text{ef,p}}$ se estudia a lo largo de la dirección [110]. En 3.24b), c) y d) se muestra la dependencia espacial de la tensión de cizalla $\sigma_{\text{ef,p}}$ para una fuerza puntual aplicada en el origen de 10 μN y diferentes profundidades. Puede comprobarse como la tensión de cizalla cambia de signo tanto con la distancia como con la profundidad; por lo que dependiendo de la posición

²⁷Con este nombre queremos hacer referencia a la definición de *resolved shear stress* empleada habitualmente en la bibliografía inglesa.

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

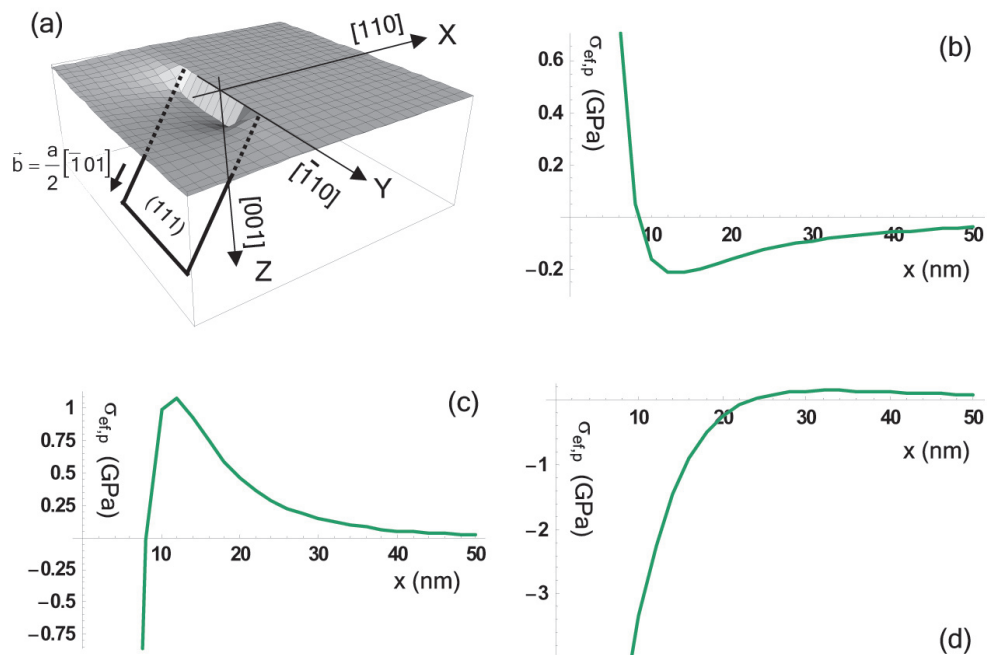


Figura 3.24: a) Representación geométrica del problema considerado. Como resultado de la nanoindentación, se introducen unas tensiones de cizalla capaces de producir deslizamientos de planos $\{111\}$ que dan lugar en superficie a escalones. Se va a determinar la tensión de cizalla eficaz (para el plano (111) según la dirección de deslizamiento $[\bar{1}01]$) promediada para un elemento de plano de deslizamiento. ÉL área elemental de plano considerada corresponde al escalón, orientado según la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ y de longitud 10 nm. b), c) y d) Variación de la tensión de cizalla eficaz promedio $\sigma_{ef,p}$ con la distancia (según la dirección x , $[110]$) para tres profundidades distintas: $z = 0.5$ nm, 5 nm y 15 nm. Como puede observarse cambia de signo tanto con la distancia al origen como con la profundidad. Por tanto, dependiendo de la región donde tenga lugar dicho desplazamiento, éste puede producirse por encima o por debajo del nivel superficial. Este resultado permite explicar la aparición en los experimentos de terrazas de signo diferente.

donde tenga lugar el deslizamiento, éste se producirá hacia arriba o hacia abajo del nivel superficial. Por tanto, las terrazas generadas como resultado del deslizamiento de planos pueden ser tanto de signo positivo como negativo.

En el Capítulo 6, se tratarán los primeros fenómenos plásticos para la superficie de Au(001), es decir, la aparición de los primeros lazos de dislocación. Se determinará en que punto tienen lugar las tensiones de cizalla eficaz máxima para conocer, dada una fuerza aplicada, en que posición comienzan a producirse los primeros deslizamientos de planos. Más concretamente, se estimará la tensión de cizalla mínima para que se produzcan los primeros sucesos plásticos. A diferencia de esta estimación punto a punto en el interior del sólido, en el cálculo presentado aquí, se considera sobrepasado el límite elástico y las tensiones puntuales necesarias para ello. Se supone que un elemento completo de plano puede deslizarse porque las tensiones necesarias para ello han sido alcanzadas. El objetivo es estudiar el signo de su desplazamiento según la posición del elemento de plano. Dicho estudio nos permite explicar el signo de las terrazas observadas experimentalmente.

3.4.2. Configuración y distribución espacial de mesas

La teoría de dislocaciones ha permitido caracterizar las mesas, su estructura geométrica, la variedad de sus tamaños y formas, y las direcciones en las que se observan. En este apartado vamos a tratar de explicar dos características adicionales que afectan a la distribución de las mesas sobre la superficie: la aparición de una mesa o varias a lo largo de la dimensión lateral de la huella, así como su posición frente al centro de la misma; y por otra parte, las distancias entre las mesas cuando se emiten varias de ellas en una misma dirección.

Distribución espacial de mesas a lo largo del borde de las indentaciones

Comenzaremos por el estudio de la disposición espacial de las mesas respecto al centro de la huella y a lo largo de su borde. Para ello, hemos determinado la fuerza total que experimenta una mesa en su dirección de deslizamiento y para diferentes posiciones de la misma, a lo largo del borde de la huella. Nuestro argumento es que el lugar donde esta fuerza tenga un valor mayor debe corresponder a la región, respecto al borde de la huella, donde es más probable que surjan mesas.

El esquema gráfico (Figura 3.25) nos va a permitir entender mejor el proceso de cálculo seguido y la geometría del problema. En este esquema aparece la huella de la nanoindentación, cuyo centro es el origen del sistema de coordenadas. Los ejes de coordenadas siguen las direcciones $\langle 110 \rangle$, que corresponden a los bordes de la huella y a las dos posibles direcciones de deslizamiento de la mesa. Adicionalmente,

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

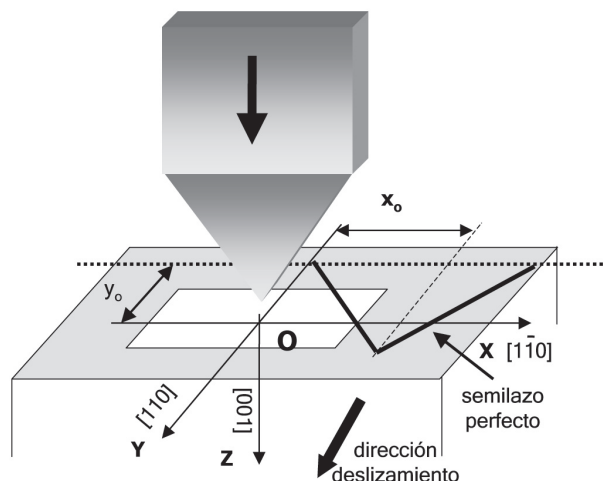


Figura 3.25: Esquema explicativo de la localización del semilazo perfecto con respecto al centro de la huella. La dirección de deslizamiento $[110]$ corresponde a la coordenada y . Para un valor fijo de y , el semilazo se mueve a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$, según el eje x (paralelamente al borde de la traza de la huella) y se calcula la tensión que actúa sobre el semilazo según la dirección de deslizamiento $[110]$ para las diferentes posiciones x . De este modo, se obtiene una distribución de tensiones a lo largo del borde de la nanoindentación, que nos informará de las posiciones donde las tensiones son mayores y donde es más probable que se formen mesas.

se muestra la posición de un semilazo de dislocación perfecto generado bajo la huella (y que tras disociarse dará lugar a una mesa) indicada por su centro o vértice (x_0, y_0) , respecto al origen. La dirección de deslizamiento de este lazo es $[110]$, dirección correspondiente al eje y . Dada esta geometría, la nanoindentación necesita ser representada por una fuerza distribuida a lo largo de un área. Los desplazamientos introducidos por la misma son los indicados por las ecuaciones 2.7. La determinación del tensor de tensiones introducidas por la indentación se realiza a partir de los desplazamientos como en la sección 2.4, salvo que ahora hemos de considerar una expresión para la fuerza por unidad de área debida a la indentación. Se mostrarán cálculos para una fuerza aplicada por unidad de área uniforme y para una fuerza que sigue una distribución tipo Hertz²⁸. En el primer caso la fuerza aplicada se distribuye uniformemente por un área cuadrada y en el segundo caso, la fuerza está distribuida en un área circular según la ecuación 3.3. Como se ha comentado anteriormente,

²⁸El modelo de contacto elástico de Hertz se trata en el apéndice A.

probablemente la distribución experimental de fuerzas no coincida con ninguna de ellas, pero, por sus características, estará acotada entre ellas.

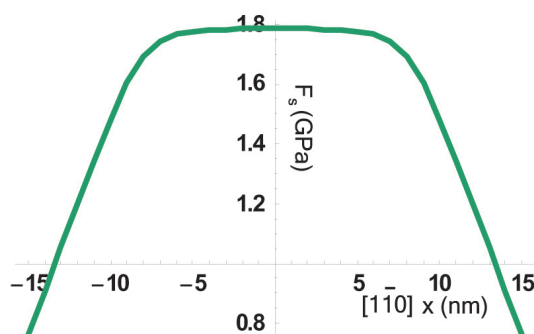


Figura 3.26: Variación de la fuerza total por unidad de área que actúa sobre un semilazo perfecto a lo largo de la dirección x , $[1\bar{1}0]$. La fuerza aplicada en la nanoindentación es de $10 \mu\text{N}$ distribuida uniformemente a lo largo de un área cuadrada de 784 nm^2 . El máximo de la tensión no está limitado al origen $x=0 \text{ nm}$ sino que está distribuido a lo largo del borde de la huella. Este resultado es consistente con la distribución espacial de mesas observada experimentalmente. Ver figuras de la sección 3.2.1 y Figura 3.27.

La fuerza que experimenta el semilazo perfecto como resultado de la nanoindentación puede determinarse nuevamente utilizando la expresión de Peach y Koehler, ecuación (2.8)²⁹. Primeramente se calcula la fuerza por unidad de longitud que actúa sobre un segmento del semilazo y después, sobre el otro. Para determinar la fuerza sobre el segmento de dislocación se integra a lo largo de toda su longitud. Finalmente, la fuerza total sobre el semilazo de dislocación será la suma de las fuerzas que actúan sobre los dos segmentos que lo constituyen proyectadas en la dirección de deslizamiento considerada. Equivalentemente podemos hablar de la tensión total sobre el semilazo, si consideramos la fuerza por unidad de área (ver nota al pie de página).

²⁹Como ya se ha comentado anteriormente, se puede demostrar (ver apéndice B) que este cálculo es equivalente a determinar la tensión de cizalla a lo largo del plano $\{111\}$ correspondiente y de la dirección de deslizamiento del semilazo de dislocación $\langle 110 \rangle$. Los dos segmentos del lazo se encuentran en planos $\{111\}$ diferentes y puesto que sus normales son distintas, se calcula la tensión de cizalla para cada plano independientemente y, tras su proyección en la dirección de deslizamiento, se suman. Para dicho cálculo se utiliza la ecuación 3.4 (sección 3.4.1) que hace referencia a la tensión de cizalla eficaz o *resolved shear stress*, de manera que los resultados se obtienen por unidad de área. Para determinar la fuerza total se multiplicaría por el área de la sección de plano que se ha desplazado en el deslizamiento.

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

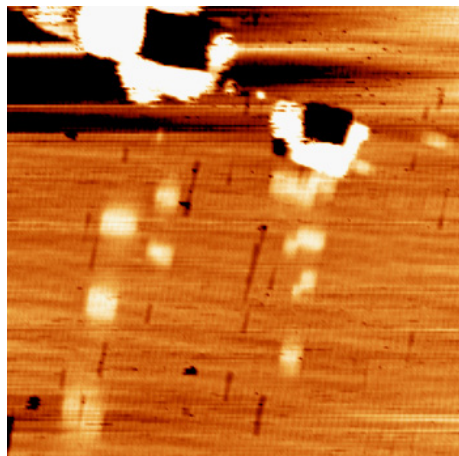


Figura 3.27: Imagen túnel donde se observan pares de mesas emitidas en hileras para cada una de las dos nanoindentaciones. De la referencia [2].

La distribución espacial de la fuerza de deslizamiento que actúa sobre el semilazo perfecto se obtiene calculando la fuerza total sobre el mismo para distintas posiciones de éste. Se varía su posición en la dirección x (a lo largo del borde de la huella) para un valor fijo de y (distancia en la dirección de deslizamiento desde el centro de la huella al semilazo), es decir, modificando la posición de su centro x_0 para un valor de y_0 concreto (ver Figura (3.25)). De esta manera, se obtiene una curva como la de la Figura 3.26. Concretamente, la distribución de fuerzas (por unidad de área) representada resulta de una nanoindentación que aplica una fuerza uniforme de $10 \mu\text{N}$ sobre un área cuadrada de 784 nm^2 (representativa del área de las huellas con mesas a su alrededor). Se modifica la posición x_0 , a lo largo de la anchura de la huella, para un valor de $y_0=11 \text{ nm}$ ³⁰. Como puede verse, la gráfica no presenta un máximo en el origen, cuando el semilazo se encuentra localizado en $x_0=0 \text{ nm}$, sino que es prácticamente constante a lo largo de todo el área central de la huella de la indentación. Este comportamiento está de acuerdo con las observaciones experimentales de figuras previas de mesas (sección 3.2.1) o de las correspondientes de la Figura 3.27, donde pueden observarse tanto mesas individuales en diferentes localizaciones a lo largo de la traza de la indentación como pares de mesas.

Modelo en buen acuerdo con la distribución espacial de mesas observada

³⁰Gráficas equivalentes se obtienen para diferentes valores de y_0 , desde unos pocos nanómetros hasta alrededor de 30 nm . Los valores máximos de las tensiones sobre el semilazo también se encuentran en el mismo rango, entre 1.5 GPa y 2 GPa .

Por otra parte, se realizó el cálculo para una fuerza distribuida según el modelo de Hertz, en el cual el área de contacto es circular de radio a . El área total elegida es la misma que para la distribución uniforme, 784 nm^2 . El resto del cálculo es equivalente al determinado para la fuerza uniforme. La distribución de la fuerza total por unidad de área que actúa sobre el semilazo perfecto para $y_0=11 \text{ nm}$, variando la coordenada x_0 del vértice del semilazo, se muestra en la Figura 3.28. Como puede observarse tampoco presenta un máximo único en el origen y aunque la curva es más redondeada que la de la Figura 3.26, lo cual es lógico dada la distribución de fuerzas de Hertz, se obtiene un rango de tensiones similar al de la fuerza uniforme en distancias de más de 10 nm a lo largo del borde de la huella.

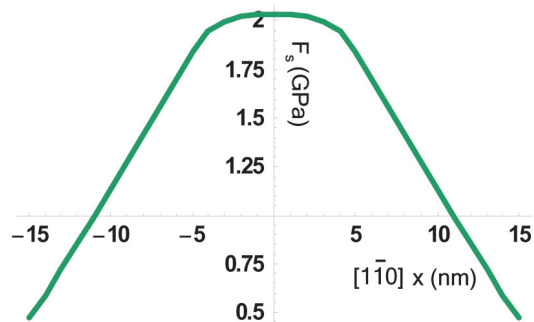


Figura 3.28: Variación de la fuerza total (por unidad de área) que actúa sobre un semilazo perfecto a lo largo de la dirección x , $[1\bar{1}0]$. En este caso, la fuerza aplicada en la nanoindentación es de $10 \mu\text{N}$ pero se distribuye según una fuerza tipo Hertz (para más detalles, ver texto) a lo largo de un área circular de 784 nm^2 . El máximo de las fuerzas tampoco se limita a un punto y está distribuido a ciertas distancias en torno al centro de la huella. Este resultado también está de acuerdo con la distribución espacial de mesas observada experimentalmente.

Distancias de equilibrio entre mesas a lo largo de una dirección $\langle 110 \rangle$

En este apartado vamos a estudiar la separación existente entre mesas generadas por nanoindentación mediante un modelo de dislocaciones. Vamos a considerar dos mesas emitidas en una misma dirección $\langle 110 \rangle$ como resultado de una nanoindentación. Las dos mesas consideradas están en línea, es decir, sus centros están en la misma posición y la línea que los une (según la dirección del segmento de dislocación tipo *stair-rod*) se prolonga hasta el centro de la huella (como, por ejemplo, en la Figura 3.11(c)). La primera mesa, que es la que está más alejada de la huella de

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

la nanoindentación, se considera que ha sido anclada por algún tipo de defecto³¹ y por tanto, la distancia respecto al centro de la huella permanece fija. Dada esta localización de la primera mesa, la segunda mesa se situará a cierta distancia entre la huella y la primera mesa. Su posición resultará del equilibrio entre dos fuerzas opuestas: por un lado, la fuerza de deslizamiento originada por la nanoindentación, que tiende a alejar la mesa en su dirección de deslizamiento; y por otro lado, la fuerza de repulsión entre las dos mesas, que tiende a aproximarla a la huella. A continuación, vamos a proceder a la determinación de ambas fuerzas.

La fuerza que ejerce la nanoindentación sobre la segunda mesa a lo largo de la dirección de deslizamiento se calcula aplicando la expresión de Peach y Koehler (2.8) de forma similar al apartado anterior; con la salvedad de que en lugar de un semilazo perfecto, tenemos que determinar las fuerzas sobre los segmentos de dislocación del semilazo disociado que configuran la segunda mesa (ver Figura 3.7)³². La fuerza aplicada por la nanoindentación se varía en el rango de unos pocos μN de acuerdo con los valores medidos en los experimentos de nanoindentación. Como primera aproximación, se considerará que dicha fuerza externa es puntual y que se aplica en el origen de coordenadas³³.

Para estimar la fuerza de repulsión entre mesas, primeramente, hay que hallar el campo de tensiones que genera la primera mesa. A continuación, hay que calcular la fuerza (haciendo uso nuevamente de la ecuación (2.8)) actuante sobre los segmentos de dislocación de la segunda mesa, considerando los diferentes vectores de Burgers y tangentes de cada segmento de dislocación parcial.

La expresión matemática del campo de tensiones originado por un segmento de dislocación se ha incluido en la sección 2.4, ecuación (2.9). Como ya recalcamos, las ecuaciones (2.10) sólo son aplicables a segmentos orientados según el eje de coordenadas Z, es decir, con la línea de la dislocación a lo largo del eje Z. En nuestro caso, los diferentes segmentos de dislocación tienen orientaciones diferentes y no paralelas a dicho eje, de manera que hay que realizar las rotaciones convenientes para obtener correctamente los campos de tensiones de los diferentes segmentos de dislocación que constituyen la mesa.

Dados los campos de tensiones que producen los segmentos de dislocación de

³¹Los modelos [2], [7] predicen una gran movilidad de las mesas.

³²Las distancias entre las mesas o de éstas a la huella no es necesariamente tan superior al tamaño de las mesas para que no sea preciso considerar la estructura disociada en los cálculos.

³³De acuerdo con la Figura 3.23 si las mesas no están muy próximas a la huella, la simplificación es válida, no siendo preciso considerar fuerzas distribuidas. Además, teniendo en cuenta adicionalmente que en la Figura 3.23 se ha considerado una huella de 60 nm^2 (superior a las áreas de las huellas con hileras de mesas estudiadas en esta sección), las diferencias entre las diferentes distribuciones de fuerzas serán menores en este caso.

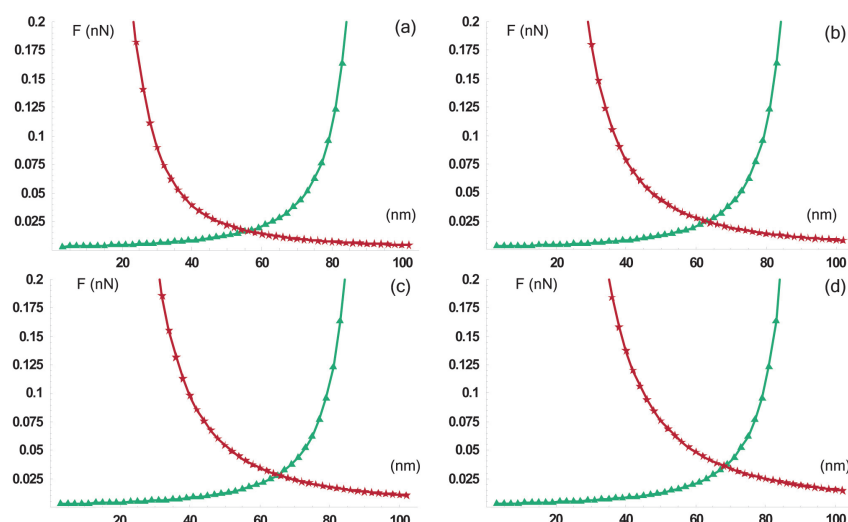


Figura 3.29: Variación con la distancia a lo largo de la dirección de deslizamiento $[\bar{1}10]$, de las fuerzas actuantes sobre una mesa (segunda) situada entre una nanoindentación y otra mesa (primera). La curva de color rojo muestra las fuerzas que ejerce la nanoindentación sobre la primera mesa y la curva de color verde corresponde a las fuerzas de repulsión entre ambas mesas. La intersección entre las dos curvas indica la posición de equilibrio de la segunda mesa. Variando la magnitud de la fuerza puntual aplicada, se ha buscado para este par de mesas (correspondiente a la primera fila de la Tabla 3.1) la distancia de equilibrio que más se aproxima al valor experimental. Se han considerado cuatro casos distintos: (a) $2 \mu\text{N}$, (b) $4 \mu\text{N}$, (c) $5 \mu\text{N}$ y (d) $7 \mu\text{N}$. Puede observarse mirando la Tabla 3.1 como la distancia de equilibrio en (c) de 68 nm coincide con el valor experimental. Este valor corresponde a una fuerza externa aplicada de $7 \mu\text{N}$, que está en buen acuerdo con los valores medidos en los experimentos de nanoindentación.

la primera mesa, hay que determinar las fuerzas que actúan sobre los segmentos de dislocación que conforman la segunda mesa, en la dirección de deslizamiento elegida. En principio, habría que determinar un total de 16 fuerzas de interacción entre los diferentes segmentos. Por razones de simetría quedan reducidas a 6, si consideramos mesas de igual tamaño.

La fuerza de repulsión total ejercida por la primera mesa sobre la segunda, a lo largo de la dirección de deslizamiento, es la suma de todas estas fuerzas parciales entre los diferentes segmentos de dislocación de cada configuración.

En la Figura 3.29, se muestra la fuerza que ejerce la nanoindentación en la dirección de deslizamiento $[\bar{1}10]$ sobre la segunda mesa (color rojo) y la fuerza de

3.4. Modelo de dislocaciones en el continuo

repulsión (color verde) entre esta segunda mesa y la primera, localizada ésta última a una distancia de 95 nm respecto al centro de la huella. La intersección de las dos curvas permite obtener la posición de equilibrio para la segunda mesa. Como puede apreciarse, la distancia desde el centro de la nanoindentación aumenta al considerarse fuerzas puntuales aplicadas mayores. Los valores obtenidos para las posiciones de equilibrio son del orden de las observadas experimentalmente. Más concretamente, el cálculo del modelo se ha ejecutado para las mesas de la primera fila de la Tabla 3.1, en las que la distancia de equilibrio corresponde a 68 nm. Puede verse como seleccionando una fuerza externa de $7\mu\text{N}$, se obtiene la distancia de equilibrio de 68 nm medida experimentalmente. El valor de esta fuerza aplicada es muy razonable si se tienen en cuenta los valores obtenidos en experimentos de nanoindentación.

Tabla 3.1: Tabla comparativa de distancias experimentales y teóricas entre mesas

Dimensiones mesa ¹ 1 ^a (nm × nm) ± 0.5 nm	Resultados experimentales			Resultados teóricos	
	Dimensiones mesa 2 ^a (nm × nm) ± 0.5 nm	Distancia total ² (nm) ± 1 nm	Distancia a 2 ^a mesa (nm) ± 1 nm	Distancia a 2 ^a mesa (nm)	Fuerza aplicada (μN)
8.0 × 9.5	7.5 × 8.5	95	68	68	7
22.0 × 22.0	22.0 × 20.0	185	105	105	3.5
10.0 × 12.0	9.5 × 12.0	53	19	27	0.5
5.0 × 7.5	5.0 × 5.5	45	31	31	3
8.5 × 12.0	7.0 × 9.0	60	27	27	0.5
5.0 × 7.5	5.0 × 5.5	55	37	37	2.5

En la Tabla 3.1 se han introducido algunos valores experimentales de nanoindentaciones con dos mesas paralelas entre sí según la misma dirección $\langle 110 \rangle$ y de tamaños similares³⁴. Se han incluido las distancias desde la primera mesa (más ale-

¹La primera dimensión indica la anchura de la mesa entre bordes suaves, (*w*, *width*) y la segunda, la separación entre lados abruptos (*s*, *span*).

²Distancia desde el centro de la huella de la nanoindentación a la primera mesa. Este valor fijo es el mismo que se ha utilizado para el modelo de dislocaciones.

³⁴Las dimensiones de las dos mesas obtenidas experimentalmente para una misma indentación pueden ser bastante diferentes, aunque es más infrecuente. En ocasiones, también se crea más de una mesa a lo largo de la anchura de la huella. Ésta última circunstancia ha sido explicada con el modelo del apartado anterior. Adicionalmente, pueden aparecer en parejas pero también en mayor número. La posición del centro de cada mesa puede estar desplazado entre sí también. Aquí se han seleccionado de la colección de imágenes, aquellas con la disposición espacial más habitual (que es

Distancia de equilibrio entre mesas explicada mediante teoría de dislocaciones

jada de la nanoindentación) al centro de la huella, llamada distancia total; así como, la distancia de la segunda mesa al centro de la huella y los tamaños de cada una de las mesas. Para comparar con el modelo, se han añadido las distancias de equilibrio resultantes de éste y la fuerza aplicada que más aproximaba estas distancias a las experimentales (dentro de un rango de valores experimentales razonables para las cargas aplicadas en las nanoindentaciones). Puede comprobarse que el modelo propuesto explica más que razonablemente los resultados experimentales registrados.

Un ajuste más preciso podría conseguirse sustituyendo la fuerza puntual por una fuerza distribuida y eliminando la restricción que supone considerar mesas de tamaños semejantes. Sin embargo, dada la incertidumbre siempre presente por el desconocimiento de la fuerza aplicada en las nanoindentaciones, probablemente esta mejora en los valores finales sería poco significativa aún con el incremento sustancial de complejidad que supondrían estas consideraciones para el cálculo final.

3.5. Conclusiones parciales

Hemos probado que el procedimiento experimental de nanoindentación empleado permite controlar el tamaño de las huellas de las nanoindentaciones, la cantidad de defectos creados e incluso el tipo de defectos producidos. Hemos confirmado la reproducibilidad de la técnica de nanoindentación: en condiciones similares se obtienen resultados equivalentes. Además, hemos utilizado esta técnica de generación controlada para producir los dos tipos de defectos que denominamos *mesas* y *semilazos helicoidales*, de forma individual e independiente, demostrando así que se pueden generar uno a uno (al menos en superficie).

Hemos elaborado un modelo de dislocaciones, que nos ha permitido explicar que las terrazas de altura monoatómica observadas en la superficie de Au(001) son el resultado del deslizamiento cruzado de los semilazos helicoidales. Las terrazas son las trazas dejadas por los segmentos de dislocación helicoidal del semilazo durante su deslizamiento. Dicho modelo nos permite explicar las principales características de las terrazas observadas experimentalmente. Por otro lado, hemos justificado, haciendo uso de la teoría de la elasticidad, la aparición de terrazas de distinto signo (con una altura monoatómica por encima o por debajo, del nivel superficial).

Hemos propuesto la existencia de un sistema de deslizamiento distinto del habitual $\{111\}\langle 110\rangle$, para explicar la aparición de las terrazas diagonales que siguen direcciones $\langle 100\rangle$. Este sistema de deslizamiento anómalo $\{100\}\langle 100\rangle$ adicional, posiblemente pueda estar favorecido a partir de cierto rango de tensiones y por la

la que corresponde al modelo propuesto).

3.5. Conclusiones parciales

presencia de la superficie, aunque son necesarias nuevas simulaciones y cálculos que permitan confirmar nuestras argumentaciones.

Por otra parte, hemos comprobado con nuevos experimentos que las mesas, cuya configuración de dislocación ya era conocida anteriormente, aparecen simultáneamente en las dos direcciones $\langle 110 \rangle$ para una misma indentación. Estas observaciones coinciden con los resultados procedentes de simulaciones de dinámica molecular. Además, empleando estos nuevos resultados experimentales en combinación con la teoría de dislocaciones, hemos realizado un estudio detallado de la distribución espacial de las mesas. Más concretamente, mediante un modelo basado en la teoría de dislocaciones hemos explicado la distribución espacial de las mesas a lo largo del borde de la huella de la nanoindentación, es decir, la posibilidad de la formación de más de una mesa a lo largo del ancho de la misma. Además, hemos empleado la teoría de dislocaciones para justificar las distancias entre ellas cuando aparecen en hileras emitidas en una misma dirección $\langle 110 \rangle$.

De esta manera, hemos comprobado que mecanismos de generación de dislocaciones, y por tanto no difusivos, tienen lugar en la redistribución de materia en la superficie del Au(001) en torno a las nanoindentaciones. También, hemos confirmado la validez de la teoría de dislocaciones para el análisis de las estructuras de dislocación resultantes.

Bibliografía

- [1] J. de la Figuera, M.A. González, R. García-Martínez, J.M. Rojo, O.S. Hernán, A.L. Vázquez de Parga y R. Miranda, *Phys. Rev. B*, **58**, 1169 (1998).
- [2] O. Rodríguez de la Fuente, J.A. Zimmerman, M.A. González, J. de la Figuera, J.C. Hamilton, W.W. Pai y J.M. Rojo, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 036101 (2002).
- [3] O. Rodríguez de la Fuente, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [4] N. Thompson, *Proc. Phys. Soc. B*, **66**, 481 (1953).
- [5] F.C. Frank, *Physica* **15**, 131 (1949).
- [6] O. Rodríguez de la Fuente. Comunicación personal.
- [7] F. El Gabaly, R. Miranda y J. de la Figuera, *Phys. Rev. B*, **70**, 012102 (2004).
- [8] O. Rodríguez de la Fuente, M.A. González y J.M. Rojo, *Philos. Mag.*, **83**, 485 (2003).
- [9] P.B. Hirsch y col. en *Electron microscopy of thin crystals*, (Butterworths, London, 1965), p.375.
- [10] A. Asenjo. Comunicación personal.

- [11] D. Christopher, R. Smith y A. Richter, *Nanotechnology*, **12**, 372 (2001).
- [12] O. Rodríguez de la Fuente, E. Carrasco, M. A. González and J. M. Rojo, in *Spatially Resolved Characterization of Local Phenomena in Materials and Nanostructures*, edited by D.A. Bonnell, J. Piqueras, and F. Zypman, MRS Symposia Proceedings No. 738, (Materials Research Society, Pittsburgh, 2003), p.207.
- [13] J.P. Hirth y J. Lothe en *Theory of Dislocations*, (McGraw-Hill, 1968), p.255.
- [14] A. Asenjo, M. Jaafar, E. Carrasco y J.M. Rojo, *Phys. Rev. B*, (enviado) (2005); V. Navarro, A. Mascaraque, M. Jafaar y A. Asenjo. Comunicación personal.
- [15] K.J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip y S. Suresh, *Phys. Rev. B*, **67**, 104105 (2003).
- [16] A. Cottrell, *Philos. Mag.*, **43**, 645 (1952).
- [17] P. Lacombe y L. Beaujard, *J. Inst. Met.*, **74**, 1 (1947).
- [18] P.B. Hirsch, *J. Inst. Met.*, **87**, 406 (1958).
- [19] H.P. Karnthaler, *Philos. Mag.*, **38**, 2, 141 (1978).
- [20] J. Marian, J. Knap y M. Ortiz, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 165503 (2004).
- [21] J. Christiansen, K. Morgenstern, J. Schiøtz, K.W. Jacobsen, K.F. Braun, K.H. Rieder, E. Lægsgaard y F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 206106 (2002).
- [22] M. Putero, N. Burle y B. Pichaud, *Philos. Mag. A*, **81**, 125 (2001).
- [23] C.L. Kelchner, S.J. Plimpton y J.C. Hamilton, *Phys. Rev. B*, **58**, 11085 (1998).
- [24] J.P. Hirth y J. Lothe en *Theory of Dislocations*, (McGraw-Hill, 1968), p.87.
- [25] J. Li, K.J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip y S. Suresh, *Nature*, **418**, 307 (2002).
- [26] A. Gouldstone, H.J. Koh, K.Y. Zeng, A.E. Giannakopoulos y S. Suresh, *Acta mater.* **48**, 2277 (2000).
- [27] S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleoden y W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B*, **55**, R16057 (1997).
- [28] J. Knap y M. Ortiz, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 226102 (2003).

Bibliografía

- [29] E. Carrasco, Trabajo de investigación, DEA, Universidad Complutense de Madrid, 2003.
- [30] K.L. Johnson en *Contact Mechanics*, (Cambridge University Press, 1985), p.92.

CAPÍTULO 4

Dinámica de defectos creados por nanoindentación

Tras la caracterización detallada experimental y teórica de las configuraciones de dislocación generadas por nanoindentación, en este capítulo nos dedicamos principalmente a analizar la estabilidad y dinámica de esta clase de defectos. Primeramente, estudiamos la estabilidad que demuestran poseer a temperatura ambiente y en diferentes condiciones de medida túnel. Posteriormente, propiciamos su movimiento mediante nanoindentaciones sucesivas en sus proximidades. Comprobamos que los desplazamientos correspondientes están en buen acuerdo con la naturaleza de dislocación de estos defectos y con los modelos previamente propuestos para ellos. Por otra parte, se analiza la influencia que la presencia de escalones superficiales puede tener sobre los resultados de nanoindentación y viceversa. Finalmente, exponemos el área indentada a CO y O₂, con la finalidad de averiguar si la deformación superficial puede modificar la reactividad del Au(001), favoreciendo la adsorción de gases en su superficie.

4.1. Estabilidad de las configuraciones de dislocación

La técnica de nanoindentación desarrollada a lo largo de este trabajo, permite generar configuraciones de dislocación de forma controlada a temperatura ambiente ($T \approx 300$ K). Ahora, pretendemos analizar la estabilidad de estos defectos, más concretamente, la influencia que la punta túnel o las condiciones de medida pueden tener lugar sobre su forma, geometría y localización. Con anterioridad, en nuestro grupo se estudió la evolución temporal de las nanoindentaciones cuando se mantenía el sistema en condiciones túnel, pero con la punta túnel suficientemente alejada para intentar minimizar su interacción. En estas condiciones, se observó que el fondo de las huellas tendía a aplanarse transcurrido un día [1], y por otro lado, que los bordes de las huellas y escalones de terrazas próximas mostraban una tendencia a volverse más rectilíneos [2].

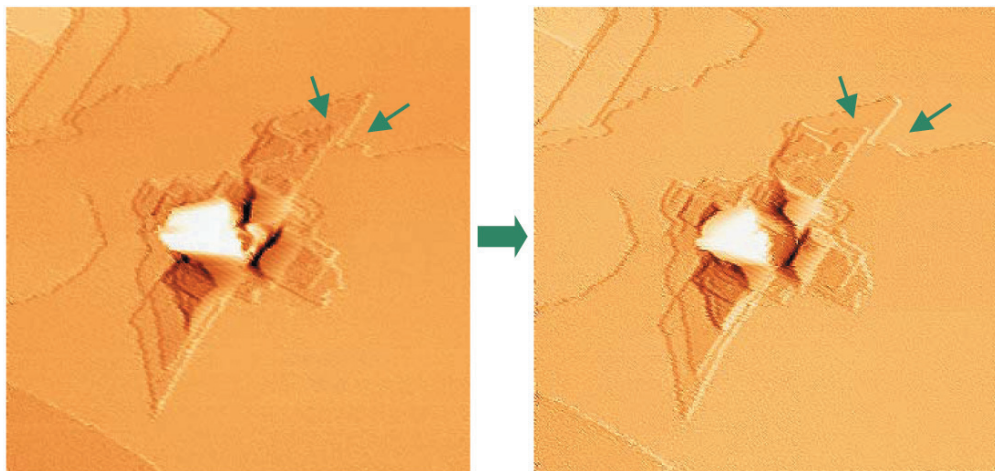


Figura 4.1: Entre las dos imágenes (a) y (b) han transcurrido aproximadamente tres horas, durante las cuales se han adquirido imágenes (300×300 nm²) ininterrumpidamente. A lo largo de ese tiempo, se han variado los parámetros túnel: tensión túnel V (en el rango de varios voltios) y corriente (1-2 nA). Estas condiciones son más exigentes que las habituales de medida ($0.01 \leq |V| \leq 0.4$ voltios, y corriente ~ 0.1 nA), de cara a mantener la estabilidad de los defectos. Los cambios producidos (señalados en la imagen) son muy ligeros y como puede verse, tienden a formarse bordes más rectilíneos (menos *kinks*). En las condiciones habituales de medida no se provocan modificaciones ni sobre los bordes de las terrazas ni en las mesas, comprobándose la estabilidad de los defectos generados por nanoindentación en la escala temporal de horas.

4.2. Movimiento de defectos mediante nanoindentaciones sucesivas

En este trabajo, se ha estudiado la estabilidad de los semilazos helicoidales y las mesas en el intervalo temporal de horas y bajo la adquisición continua de imágenes durante ese tiempo. En las condiciones de medida habituales, con ~ 0.1 nA y tensión túnel V (*bias*) $0.01 \leq |V| \leq 0.4$ voltios, no se aprecia ningún cambio en las terrazas o mesas (en su forma, geometría o posición) que rodean a las nanoindentaciones tras varias horas de adquisición; ni siquiera, los cambios muy ligeros que parecían observarse en el borde de los escalones de las terrazas diagonales (Figura 3.16). Tampoco en esta escala temporal se produce una modificación apreciable del fondo de las huellas, manteniéndose la geometría aproximadamente piramidal. Por tanto, en condiciones de medida normales, las configuraciones de dislocación son estables, descartándose posibles efectos de la punta sobre estas estructuras.

Estabilidad de los defectos generados por nanoindentación tras horas de medida

Además se llevó a cabo la adquisición continua de imágenes pero variando la tensión túnel, en el rango de voltios y subiendo la corriente hasta valores de 1-2 nA, condiciones más propicias para provocar cambios en la superficie inducidos por la punta del microscopio. En las Figuras 4.1(a) y (b) se muestra la misma indentación tras tres horas de medida cambiando los parámetros de tensión y corriente túnel en el nuevo rango. Se ha señalado el área donde se ha experimentado algún cambio. Puede comprobarse que estas modificaciones son realmente pequeñas. Los bordes de estas terrazas tienden a volverse más rectilíneos, eliminando *kinks*. Sin embargo, en el resto de la imagen no tiene lugar ninguna otra alteración. Podemos concluir, por consiguiente, que la estabilidad de los defectos generados por nanoindentación se mantiene, aún en condiciones de medida más exigentes que las habituales (~ 0.1 nA y tensión túnel V (*bias*) $0.01 \leq |V| \leq 0.4$ voltios) para asegurar dicha estabilidad.

4.2. Movimiento de defectos mediante nanoindentaciones sucesivas

En esta sección vamos a estudiar el comportamiento de los defectos creados por una nanoindentación, bajo la acción de las tensiones introducidas por nuevas nanoindentaciones, tanto las efectuadas directamente sobre las primeras como las realizadas en sus proximidades. Se van a presentar resultados que incluyen a los dos tipos de configuraciones de dislocación presentes en la superficie de Au(001): semilazos helicoidales y mesas.

4.2.1. Desplazamiento de mesas

Observación experimental

Sucesivas indentaciones en el mismo punto

Analizamos en primer lugar el efecto que sucesivas indentaciones en el mismo punto ejercen sobre las mesas generadas por una primera nanoindentación.

Como ejemplo del comportamiento típico observado, en la Figura 4.2 se muestran tres nanoindentaciones sobre un mismo punto. En 4.2(a) puede verse como la nanoindentación ha creado varias mesas. Una segunda nanoindentación 4.2(b) produce la formación de algunas terrazas adicionales. La mesa más próxima a la huella ha desaparecido, mientras que no es evidente, si el resto de las mesas existentes han sufrido un desplazamiento. Finalmente, una tercera indentación 4.2(c) muestra el avance de una de las mesas, mientras la otra parece permanecer en la misma posición. El movimiento se realiza a lo largo de una dirección de deslizamiento $\langle 110 \rangle$. Este último caso, es un ejemplo claro del movimiento de las configuraciones de dislocación llamadas mesas mediante nanoindentación, es decir, mediante la introducción de tensiones en el material.

Movimiento de mesas por las tensiones introducidas por nanoindentación

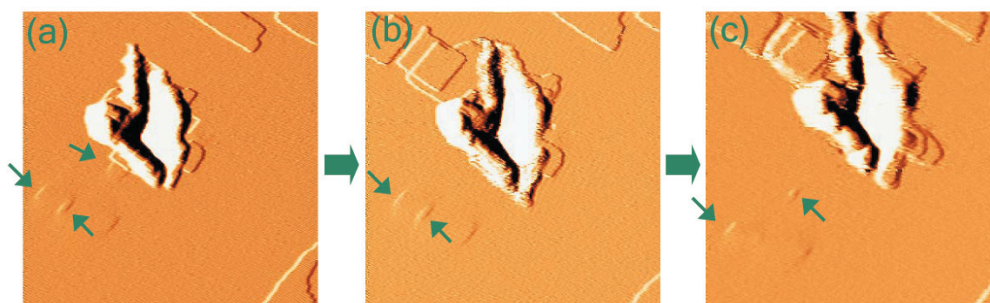


Figura 4.2: Indentaciones sucesivas en un mismo punto realizadas a tensiones túnel (*bias*) de -0.17 V (a), -0.16 V (b) y -0.14 V (c), lo que implica, una ligera mayor penetración de la punta túnel y por tanto, incrementar ligeramente la fuerza aplicada en cada indentación, respecto a la anterior. Imágenes de área 200×200 nm². Se observa la formación de tres mesas en una dirección $\langle 110 \rangle$ en (a), la desaparición de una de ellas (b) y un desplazamiento claro (c) de una de las dos mesas restantes (la otra mesa más pequeña permanece en la misma posición). La imagen 4.2(c) ejemplifica el movimiento de los defectos tipo mesa por la introducción de tensiones por nanoindentación. Se han incluido flechas para señalar la posición de las mesas en cada imagen.

Para un análisis más completo de los defectos y su comportamiento bajo la

4.2. Movimiento de defectos mediante nanoindentaciones sucesivas

acción de las nanoindentaciones, incluimos unas imágenes del área de las mesas de las Figuras 4.2(a), (b) y (c) con mayor detalle. Estas zonas ampliadas se corresponden con las Figuras 4.3(a), (b) y (c), respectivamente; que además incluyen perfiles de alturas de los defectos. En la Figura 4.3(a) se aprecia conjuntamente con su perfil de alturas, dos mesas situadas en la misma zona, de manera que en la región central donde está situada la mesa más pequeña, la altura sobre el nivel superficial es de 0.12 nm¹. Tras la siguiente indentación (Figura 4.3(b)) no hay ningún cambio sustancial, la misma estructura se mantiene. Si se mide con precisión (de hecho, se pueden contar líneas de la reconstrucción) la distancia desde el borde del escalón situado en las proximidades de la huella hasta el borde superior de las mesas (trazando una perpendicular a la dirección de la reconstrucción), se observa que: la diferencia en la posición de la mesa pequeña es prácticamente nula y para el borde derecho de la mesa grande, apenas una línea de la reconstrucción. Sin embargo, tras la tercera nanoindentación, la mesa de mayor tamaño es desplazada una distancia considerable. La Figura 4.3(c) muestra la configuración de la mesa en su nueva posición. Se trata de una única mesa por la diferencia de alturas respecto a la superficie en ambas direcciones. Su estructura es asimétrica y puede relacionarse con los denominados semilazos W generados por simulación [3].

Desplazamiento de configuraciones complejas de mesas

La serie de nanoindentaciones anteriores muestra además del desplazamiento de los defectos, otras características adicionales de interés como son:

- La desaparición de algunas mesas tras sucesivas indentaciones. Un movimiento de estas mesas a grandes distancias podría ser la explicación. Un intento de comprobación en el que se adquirieron imágenes de zonas aproximadamente el doble de tamaño de las imágenes presentadas en la Figura 4.3, no resultó positivo: tras el aumento del área barrida tampoco fue observada la mesa desaparecida en (b), aunque no es descartable (puesto que las mesas más próximas a la indentación experimentan tensiones mayores) que se desplazaran incluso a mayores distancias.
- Las configuraciones de mesas más complejas, como la configuración de la Figura 4.3(a) en la que se encuentran superpuestas dos mesas en una misma región de la superficie. La superposición de desplazamientos y/o tensiones hace posible la formación de configuraciones de dislocación en las cuales los lazos de dislocación aparezcan próximos espacialmente o superpuestos. No es frecuente que tras deslizar terminen fijos en la misma zona pero puede ocurrir, cuando

¹Otras configuraciones podrían explicar este perfil de alturas. Sin embargo, la tercera indentación, al provocar el movimiento de la mesa más ancha mientras la mesa más pequeña permanece en su misma posición, confirma esta configuración.

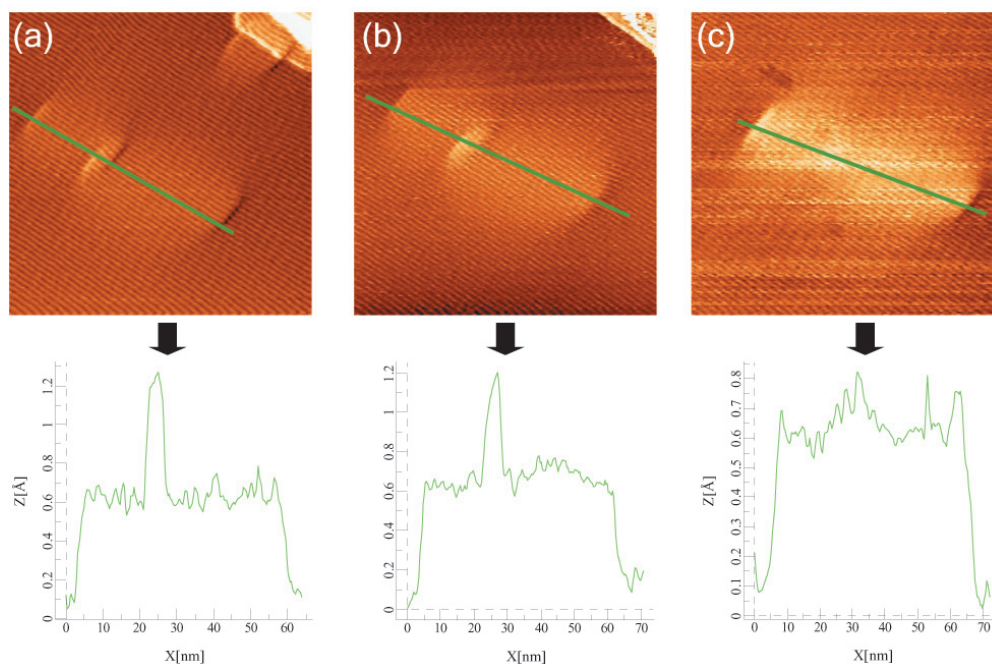


Figura 4.3: Imágenes amplificadas ($80 \times 80 \text{ nm}^2$) del área en torno a las mesas de las Figuras 4.2(a), (b) y (c). En (a) se aprecian tres mesas. Dos de ellas están en la misma zona y por eso, la altura sobre la mesa más pequeña es el doble de la altura relativa a una mesa individual (0.06 nm). Al mismo tiempo, la calidad de la imagen permite ver que hay una línea de menos de la reconstrucción en el interior de las mesas, como corresponde a mesas con sus lados abruptos perpendiculares a la reconstrucción. Tras la siguiente indentación (b) y midiendo distancias (incluso contando líneas de la reconstrucción) puede comprobarse que no hay prácticamente ningún cambio en la posición de las mesas (la mesa pequeña no se desplaza y el borde derecho de la mesa grande apenas parece hacerlo una línea de la reconstrucción). Finalmente, la siguiente indentación (c) consigue desplazar claramente una de las dos mesas. El perfil de alturas es 0.06 nm y ya no se observa a la mesa pequeña situada en el interior de la grande. La forma de la mesa grande desplazada es un tanto asimétrica, pero mediante simulación [3] se han obtenido mesas de formas similares denominadas semilazos W.

4.2. Movimiento de defectos mediante nanoindentaciones sucesivas

existe una región con defectos (probablemente constituida por otros lazos de dislocación o impurezas, debajo de la superficie) suficientemente extensa para anclar varias mesas.

Nanoindentaciones en las proximidades de mesas

En este caso, mostramos un ejemplo de nanoindentaciones (ver Figura 4.4) sobre un área con mesas (creadas previamente por otra nanoindentación no incluida en dicha figura) para ver el efecto de la introducción de tensiones en las cercanías de las mismas. Si comparamos las Figuras 4.4(a) y (b) observamos como la segunda indentación en la imagen túnel provoca el desplazamiento de dos mesas próximas. El área está indicada con un círculo para facilitar la localización de las mesas y éstas se han numerado con las letras A y B. Esta segunda indentación, al mismo tiempo, ha generado una nueva mesa designada con la letra C. Esta mesa se ha creado en la otra dirección $\langle 110 \rangle$ posible, perpendicular a la primera. En la Figura 4.4(c) se muestra el resultado de una tercera indentación efectuada en el mismo punto que la segunda. Puede apreciarse visiblemente el deslizamiento que experimenta la mesa A. La mesa C ha desaparecido y en su lugar se han creado algunas pequeñas terrazas. Finalmente, la Figura 4.4(d) incluye una cuarta nanoindentación realizada en las proximidades de una hilera de tres mesas. Puede verse que aunque las distancias son semejantes respecto a las mesas de las imágenes anteriores, no producen ningún desplazamiento de las configuraciones de dislocación.

Importancia de la dirección de las fuerzas de cizalla resultantes de la nanoindentación en el movimiento de mesas

El análisis de estas cuatro imágenes permite afirmar que:

- Las tensiones introducidas por nanoindentaciones próximas a las mesas permiten desplazarlas.
- Dada la magnitud de las tensiones en torno a una nanoindentación, la proximidad de la misma es una condición necesaria para el movimiento de las mesas pero no exclusiva (como puede verse al comparar la Figura 4.4(b) y (c) con 4.4(d)).
- El deslizamiento de las mesas tiene lugar a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ con las siguientes condiciones:
 1. Las fuerzas de cizalla resultantes de la nanoindentación han de presentar componentes en la misma dirección de los bordes abruptos de la mesa, que corresponden a la dirección de deslizamiento del defecto. Por esta razón, las mesas de las Figuras 4.4(b) y (c) son desplazadas y no así, las mesas de la Figura 4.4(d), en las cuales las fuerzas aplicadas tendrán

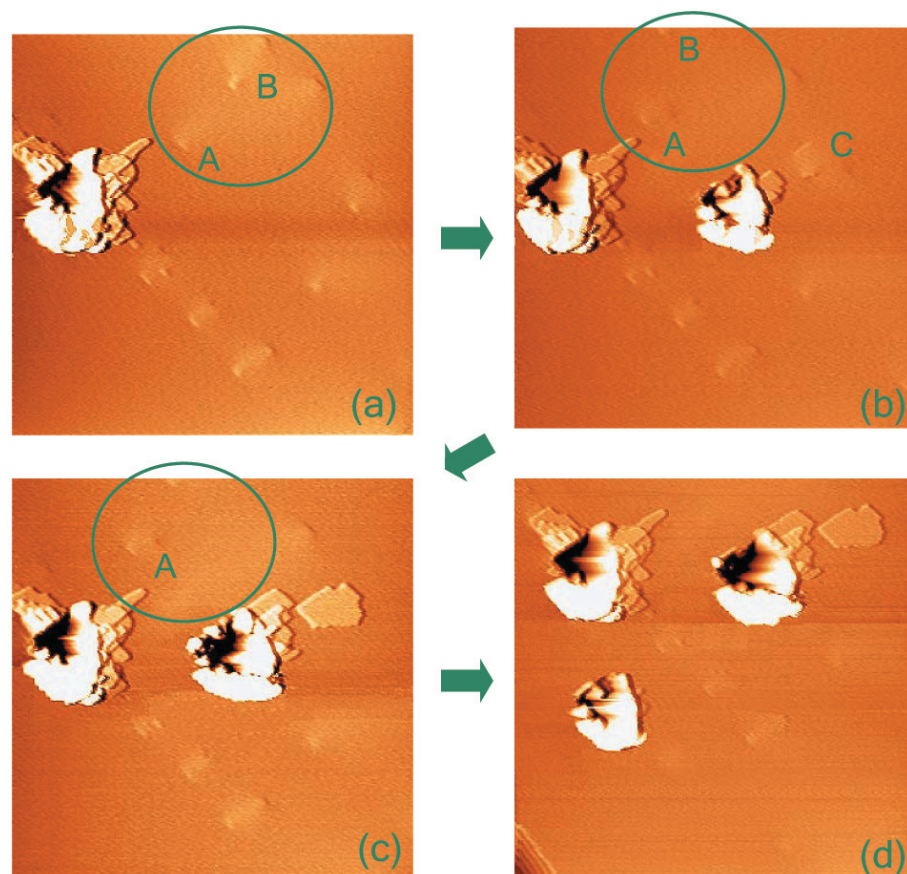


Figura 4.4: (b) Refleja el desplazamiento de dos mesas designadas con las letras A y B (en (a)) producido por una indentación (tensión túnel= -0.3 V) en sus proximidades. La siguiente indentación (c) realizada (tensión túnel= -0.2 V) sobre la anterior vuelve a producir el desplazamiento de la mesa A y crea algunas pequeñas terrazas. En ambos casos, las tensiones introducidas por la indentación son las causantes del desplazamiento de las mesas. Las fuerzas de cizalla están dirigidas en la dirección de deslizamiento de estos defectos (dirección del vector de Burgers del semilazo disociado) paralelamente a sus bordes abruptos. Finalmente, en (d), la indentación (tensión túnel= -0.25 V) no produce el movimiento de las mesas más próximas. A diferencia de las figuras anteriores, las fuerzas actúan en la dirección perpendicular a los bordes abruptos. Esto permite concluir que no sólo la proximidad o el valor de la fuerza aplicada son importantes, sino también la dirección en la que dichas fuerzas estén aplicadas. El área de las imágenes es la misma en todos los casos, $300 \times 300\text{ nm}^2$.

4.2. Movimiento de defectos mediante nanoindentaciones sucesivas

una componente fundamentalmente perpendicular a los bordes abruptos del defecto.

2. Las fuerzas han de aplicarse lo más paralelamente posible a las mesas. Esta circunstancia permite mover las mesas nombradas con las letras A y B y no las situadas a su derecha y también bastante próximas a la huella de la nanoindentación.

De todo lo anterior, podemos concluir, que el movimiento de las mesas puede efectuarse bajo el campo de tensiones que introduce la nanoindentación, ya sea realizando nuevas indentaciones sobre el mismo punto que la que originó el defecto o mediante indentaciones en las proximidades del mismo. En este último caso, la localización de la nanoindentación respecto a la orientación de la mesa es esencial para producir su deslizamiento.

Análisis teórico del movimiento de mesas

Durante este trabajo, por primera vez, se han adquirido imágenes sucesivas de mesas en su movimiento bajo la acción de una fuerza externa. La información obtenida sobre las características de las dislocaciones generadas y de su comportamiento frente a las tensiones introducidas puede entenderse como sigue.

Mediante cálculos de dinámica molecular [4], se consiguió simular la estructura de la mesa, generada al penetrar la superficie de un cristal Au(001) con un indentador esférico de 4 nm de radio (representado por un potencial esférico repulsivo). Cuando el indentador había alcanzado una profundidad de 0.58 nm se seguía la evolución del sistema durante 36 ps (ver Figura 4.5(a)). Se observaba la aparición de alguna nueva mesa y como ésta deslizaba a lo largo de una dirección $\langle 110 \rangle$, en coincidencia con nuestros resultados experimentales. Las mesas simuladas deslizan, al igual que las experimentales, como un todo, arrastrando con ellas la dislocación de tipo *stair-rod*. Una vez que comienzan a moverse como consecuencia de las elevadas tensiones en las proximidades de la nanoindentación, las mesas no se ven frenadas. Aunque la celda de simulación era demasiado pequeña para estudiar en detalle este efecto, una vez que las mesas estaban suficientemente alejadas de la nanoindentación, se movían con velocidad constante dentro de la celda. Por este motivo, y dado que experimentalmente se observan mesas fijas en determinadas posiciones, se supone que son ancladas por la interacción con otros defectos cristalinos.

Adicionalmente, simulaciones cuasiestáticas recientes de nanoindentación [5] muestran la nucleación de lazos de dislocación disociados que son emitidos en direcciones $\langle 110 \rangle$ y que pueden dar lugar a configuraciones más complejas. Puede verse (Figuras 4.5(b), (c) y (d)) como las simulaciones reproducen bien los resultados

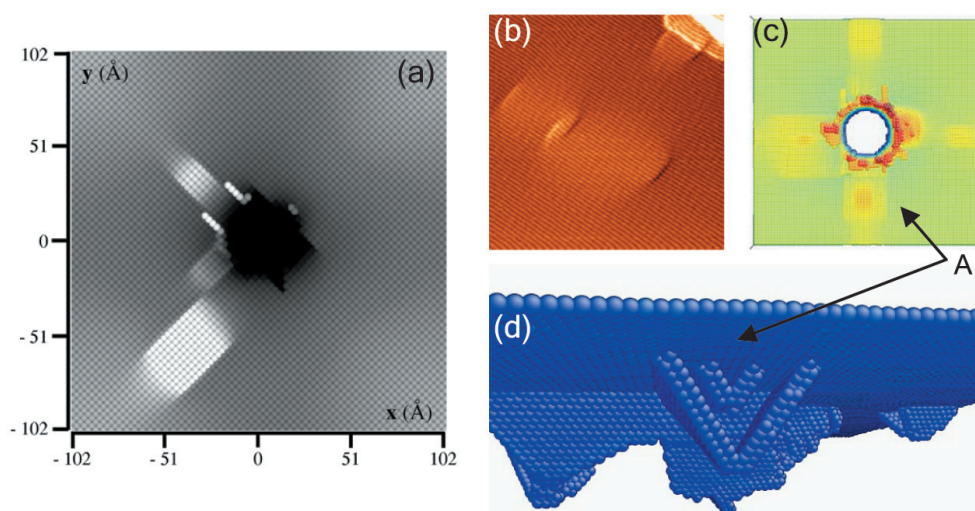


Figura 4.5: (a) Vista superior, en escala de grises, de una nanoindentación simulada sobre la superficie de Au(001) sin reconstruir. Se ha realizado descendiendo la punta (representada por un potencial esférico repulsivo) hasta una profundidad de 0.58 nm en pasos de 0.01 nm. Llegado este punto, se sigue la evolución del sistema durante 36 ps mediante dinámica molecular a energía constante. La región oscura en el centro de la imagen corresponde al punto de indentación. Dos mesetas son emitidas en las direcciones $\langle 110 \rangle$. La meseta se crea cerca de la punta y luego desliza en una dirección $\langle 110 \rangle$ como un todo alejándose de la indentación. Se mueve con velocidad constante a partir de cierta distancia al centro de la huella. Este desplazamiento concuerda con el observado experimentalmente tras realizar nanoindentaciones con la punta del STM en las proximidades de mesetas. De la referencia [4]. (b) Detalle ($80 \times 80 \text{ nm}^2$) de una configuración de mesetas obtenidas experimentalmente mediante nanoindentación (de las Figuras 4.2 y 4.3). (c) y (d) Vistas superior y 3D de una simulación cuasiestática que muestra como dos mesetas (A) de diferentes tamaños son emitidas paralelamente y pueden circunstancialmente localizarse en la misma región del espacio. Las simulaciones permiten proponer posibles estructuras, por debajo de la superficie (d), para la configuración asociada a la imagen experimental (b). Cortesía de O. Rodríguez de la Fuente.

4.2. Movimiento de defectos mediante nanoindentaciones sucesivas

experimentales obtenidos. Dos mesas de diferentes tamaños deslizan paralelamente y pueden circunstancialmente localizarse en la misma región del espacio. Las simulaciones permiten representar posibles configuraciones que pueden corresponder, por debajo de la superficie, a las observaciones experimentales (ver también Figuras 4.2 y 4.3).

Por otra parte, simulaciones atomísticas [6] de dinámica molecular han estudiado el efecto que la aplicación de una fuerza tiene sobre las mesas simuladas. Las mesas se reproducen introduciendo átomos intersticiales en el sólido y relajando estáticamente. Posteriormente, se aplica una componente de fuerza a cada átomo (paralelamente a los lados abruptos de la mesa o perpendicularmente a ellos) usando dinámica molecular. Si la fuerza aplicada tenía la dirección de los lados abruptos (dirección de deslizamiento), las mesas se movían fácilmente y deslizaban en una dirección $\langle 110 \rangle$. Por el contrario, si la fuerza se aplicaba perpendicularmente a la dirección de deslizamiento, no se producía ningún movimiento por elevada que fuese dicha fuerza (llegado un punto, la configuración deja de existir como tal, pero sin moverse colectivamente los átomos en una dirección determinada). Estos resultados coinciden con las observaciones experimentales mostradas en la Figura 4.4. Las mesas únicamente se mueven si las tensiones se aplican paralelamente a sus lados abruptos, en la misma dirección del vector de Burgers de esta configuración de dislocación.

4.2.2. Desplazamiento de semilazos helicoidales

Observación experimental

Como ya hemos discutido en la sección 3.2.2, en algunas ocasiones, pueden observarse terrazas que no están cerradas completamente. Estas terrazas terminan en un escalón con una dislocación helicoidal en su extremo como puede verse en la Figura 3.13. Este hecho en combinación con otros resultados experimentales y el modelo de dislocación propuesto en la sección 3.4.1, permite dar una explicación de la formación de terrazas por la generación de semilazos helicoidales, su deslizamiento (*glide*) y posterior *cross-slip*. El origen de todos estos procesos se encuentra en las tensiones que introducen las nanoindentaciones realizadas con la punta del STM.

Información adicional acerca de la naturaleza de estos lazos helicoidales y de los mecanismos implicados en su deslizamiento se obtiene del análisis de su movimiento, cuando se realizan nanoindentaciones adicionales en sus proximidades².

²Unas primeras evidencias experimentales del movimiento de una dislocación helicoidal (creada

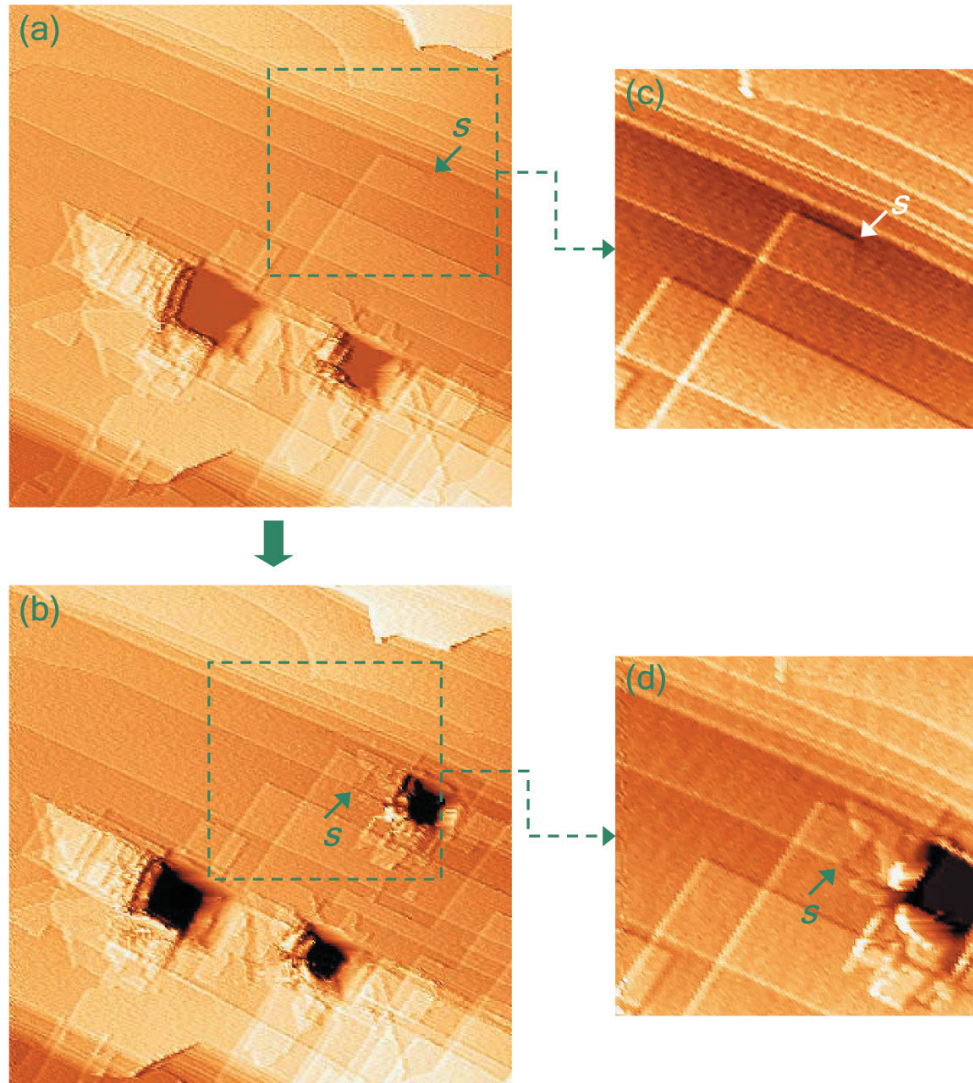


Figura 4.6: (a) Imagen túnel ($600 \times 600 \text{ nm}^2$) de la superficie de Au(001) después de realizadas dos nanoindentaciones. Las terrazas presentan bordes rectos como es habitual y se distinguen varias dislocaciones helicoidales. El punto de emergencia de una de ellas se ha designado con la letra *s*. (b) El mismo área de la imagen anterior tras una tercera nanoindentación que se efectúa en las proximidades de la dislocación helicoidal *s*. Puede observarse durante el deslizamiento un cambio en su trayectoria provocado por las tensiones introducidas por la última nanoindentación. (c) y (d) Imágenes ampliadas ($250 \times 250 \text{ nm}^2$), de las áreas recuadradas en (a) y (b) donde se aprecia mejor el recorrido descrito por la dislocación helicoidal.

4.2. Movimiento de defectos mediante nanoindentaciones sucesivas

En la Figura 4.6(a) se muestran dos nanoindentaciones, una de las cuáles ha generado un escalón cuyo extremo termina en una dislocación helicoidal (el punto de emergencia de la misma se ha designado con la letra *s*). El movimiento de esta dislocación individual puede analizarse a través de los cambios que la traza de la dislocación deja en la superficie cuando se efectúa otra nanoindentación en sus inmediaciones. Así, en la Figura 4.6(b) se observa como el punto de emergencia de la dislocación helicoidal ha cambiado de posición al realizarse una tercera nanoindentación. Las Figuras 4.6(c) y (d), son zonas ampliadas en torno a la dislocación helicoidal *s*. Se aprecia claramente el recorrido adicional experimentado por la dislocación, bajo las tensiones resultantes de esta tercera nanoindentación.

Análisis teórico del movimiento de semilazos helicoidales

La teoría de dislocaciones al igual que las simulaciones atomísticas, es una herramienta teórica que sirve para estudiar el movimiento de los semilazos helicoidales sometidos a fuerzas aplicadas. El nuevo recorrido descrito por la dislocación helicoidal *s*, tras una nanoindentación en sus proximidades, puede explicarse haciendo uso del modelo de dislocación desarrollado en la sección 3.4.1, como se muestra en la Figura 4.7.

Dado que la localización del punto de emergencia de la dislocación helicoidal *s* está lejos del punto de contacto del indentador, representamos la tercera nanoindentación por una fuerza puntual. Suponemos también, como en la sección 3.4.1, que solamente uno de los segmentos helicoidales que constituyen el semilazo helicoidal puede deslizar y lo localizamos en la misma posición que el punto de emergencia designado con la letra *s*. De la dirección de la traza superficial y utilizando el mismo sistema de coordenadas que en los cálculos del Capítulo 3, inferimos que la dirección del segmento de dislocación es $\vec{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}[10\bar{1}]$ y que tiene un vector de Burgers $\vec{b} = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$. Por tanto, nuestro programa de cálculo hará deslizar el segmento helicoidal en dos planos adyacentes ($\bar{1}\bar{1}1$) y (111) a lo largo de las direcciones respectivas $[110]$ o $[\bar{1}\bar{1}0]$. Como ya se explicó en la sección 3.4.1, el programa calcula la fuerza que ejercen los campos de tensiones de la nanoindentación y compara el valor de las proyecciones de esta fuerza según las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$. El valor mayor de los dos es el que determina la dirección de deslizamiento y el segmento de dislocación es desplazado un paso en dicha dirección. Este proceso de cálculo se lleva a cabo de forma recursiva en cada punto, obteniéndose así la trayectoria de la Figura 4.7(b). Esta trayectoria comienza en el mismo punto de emergencia de la dislocación

Movimiento de dislocaciones helicoidales de acuerdo con el modelo de generación de terrazas

por una nanoindentación) por acción de una segunda nanoindentación, realizada en el mismo punto que la primera, han sido mostradas en [1] y [2].

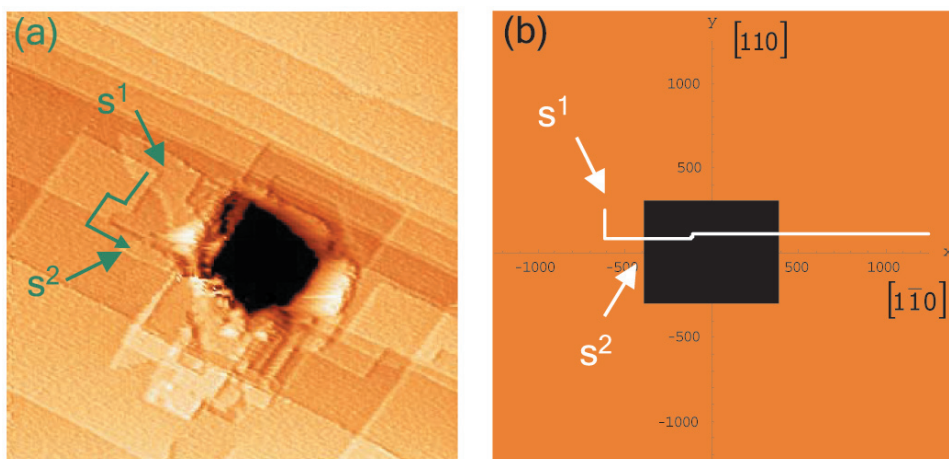


Figura 4.7: (a) Imagen ($250 \times 250 \text{ nm}^2$) del área en torno a la tercera nanoindentación mostrada en las Figuras 4.6(b), (c) y (d). La traza dejada en la superficie al deslizar la dislocación helicoidal s está señalada. (b) Cálculo del deslizamiento cruzado del segmento helicoidal con dirección $[10\bar{1}]$ y vector de Burgers a lo largo de $[\bar{1}01]$ debido a las tensiones introducidas por esta tercera nanoindentación (según modelo propuesto en la sección 3.4.1). La trayectoria calculada, seguida por el segmento de dislocación desde s^1 a s^2 describe cualitativamente bien la traza observada en el experimento.

experimental s^1 , pasa por s^2 y cruza la huella prácticamente sin desviarse. Puede observarse como ésta describe cualitativamente la traza observada en el experimento (Figura 4.7(a)). Las diferencias de detalle existentes entre ambas pueden ser debidas fundamentalmente a dos factores: el primero, a la presencia de impurezas y defectos en los cristales reales que modifican las trayectorias, con lo que los bordes de las terrazas no son tan rectos como en el modelo; y el segundo, a que la fuerza se ha considerado puntual, lo que en la práctica y dada la traza de la huella no es del todo exacto. Sin embargo, y aún con las simplificaciones mencionadas, concluimos que el modelo de dislocaciones propuesto en 3.4.1 para describir la formación de las terrazas, puede aplicarse al movimiento de dislocaciones individuales mediante nanoindentaciones.

4.3. Interacción con escalones superficiales

En este apartado analizamos la influencia que la presencia de escalones superficiales preexistentes puede tener en los defectos generados por nanoindentación y viceversa. De las imágenes STM obtenidas en un gran número de experimentos, en que se indenta una superficie con escalones de diversos tipos, parece concluirse que, en general, no tiene lugar una interacción entre escalones superficiales y mesas o semilazos helicoidales. Las terrazas generadas tras las nanoindentaciones cruzan escalones sin ninguna dificultad y del mismo modo, las mesas aparecen tras un deslizamiento en posiciones que implican el cruce de varios escalones. Tampoco parece observarse un cambio en los escalones superficiales por la presencia de estos defectos. Dicho comportamiento es independiente del tamaño de las nanoindentaciones y de los defectos creados. Como ejemplo ilustrativo, en la Figura 4.8 se ha incluido una indentación que crea pocos defectos. Se observa que una de las terrazas formadas por el deslizamiento de dislocaciones, aunque de pequeño tamaño, atraviesa varios escalones antes de cerrarse. Sin embargo, un estudio detallado de nanoindentaciones realizadas en las proximidades de escalones, ha permitido evidenciar que puede producirse, en ciertas condiciones especiales, la interacción escalón-dislocación.

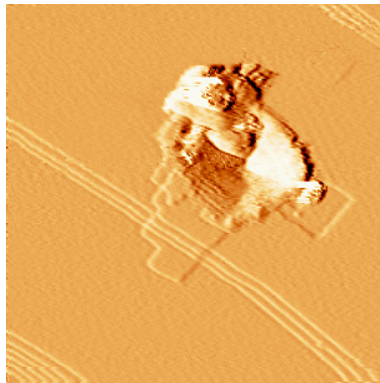


Figura 4.8: Los semilazos helicoidales, que dan lugar tras su deslizamiento cruzado a terrazas de altura monoatómica, atraviesan los escalones presentes en la superficie sin dificultad, incluso para el caso de indentaciones pequeñas como se muestra en esta imagen ($180 \times 180 \text{ nm}^2$). Puede apreciarse como la terraza formada atraviesa tres escalones sin modificación aparente de los mismos.

Un ejemplo de tales interacciones se produce en el cruce de dislocaciones con 'bunching' de escalones, donde los escalones superficiales aparecen agrupados en

gran número. En este caso, aunque los semilazos helicoidales generados por nanoindentación son capaces de deslizarse cruzándolos, dichos lazos muestran una tendencia a crear terrazas más pequeñas y realizar recorridos más cortos que si no están presentes estos 'bunching' de escalones. Esto se apreciaba ya en la Figura 3.12 y se muestra de forma más evidente en la Figura 4.9. En esta última figura observamos que las terrazas son claramente más amplias en la dirección que no presenta escalones múltiples. Por el contrario, los semilazos helicoidales recorren cortas distancias cruzando el 'bunching' de escalones.

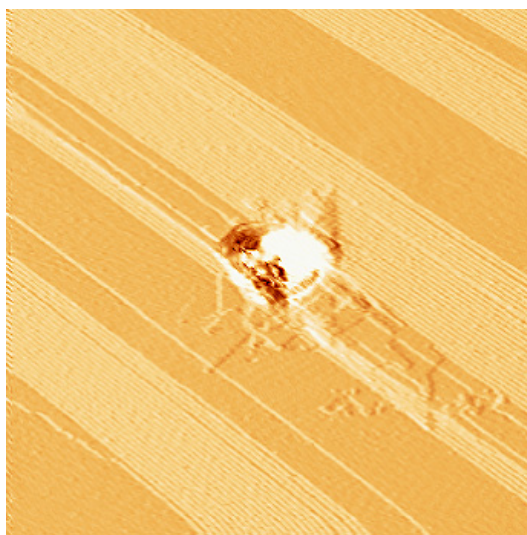


Figura 4.9: Indentación realizada en la proximidad de un 'bunching' de escalones (imagen de área $450 \times 450 \text{ nm}^2$). Los semilazos helicoidales recorren distancias menores y crean terrazas más pequeñas en la dirección del 'bunching' de escalones. Esta asimetría se comprueba al observar que las terrazas son claramente más amplias en la dirección en la cual los semilazos no tienen que atravesar múltiples escalones.

Interacción dislocación-escalón

Aparte del caso anterior, hemos encontrado que pueden existir otras interacciones particulares entre los semilazos helicoidales y los escalones que existían previamente en la superficie. Un ejemplo de ello se muestra en la Figura 4.10 que constituye una confirmación de los modelos de dislocación propuestos en la presente memoria. La nanoindentación genera semilazos helicoidales, uno de los cuales se crea en la misma posición que uno de los escalones presentes en la superficie. El resultado es

Semilazos helicoidales pueden interactuar con escalones superficiales

4.3. Interacción con escalones superficiales

la apertura de un 'camino' entre dos terrazas que originalmente estaban a diferentes alturas (puesto que había un escalón de altura monoatómica) y la aparición de dos trazas divergentes de escalones que hemos indicado con flechas (ver Figura 4.10(b)). Estas trazas son el resultado del deslizamiento de dos dislocaciones helicoidales designadas con las letras s^a y s^b . El origen de estas dislocaciones inicialmente se encontraría en los extremos del escalón interrumpido.

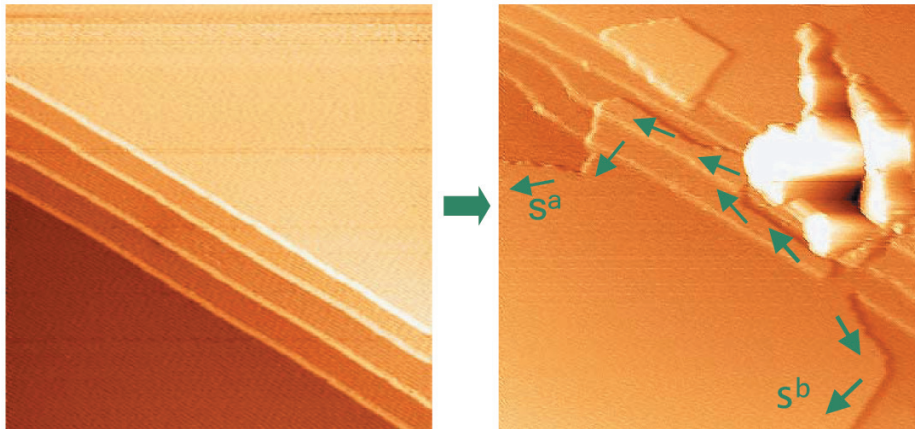


Figura 4.10: Imagen túnel ($170 \times 170 \text{ nm}^2$) de una región de la muestra Au(001) con escalones antes y después de una nanoindentación realizada sobre los mismos. Pueden percibirse varios cambios en la superficie: la apertura de un 'camino' de igual altura entre dos terrazas previamente separadas por un escalón monoatómico y dos dislocaciones helicoidales (designadas con las letras s^a y s^b), que han deslizado cruzadamente desde los extremos de la apertura, siguiendo un camino complejo a lo largo de la superficie. Además, se observa la aparición de una nueva terraza y la deformación de los escalones originales.

Los procesos visualizados en la Figura 4.10 muestran que es posible explicar el comportamiento experimental de los semilazos helicoidales con un modelo sencillo, basado en la teoría de dislocaciones en el continuo. En efecto, en la Figura 4.11 se muestra un esquema gráfico del mecanismo de dislocación que opera. En 4.11(b) se ha representado el desplazamiento que introduce un semilazo helicoidal en una superficie plana. Más concretamente, se ha representado el desplazamiento vertical debido a los segmentos de dislocación, s^a y s^b de un semilazo de vector de Burgers \vec{b}_z (por simplificación, los segmentos de dislocación helicoidal se han considerado infinitos y se ha omitido el segmento horizontal que los une paralelamente a la superficie, a cierta profundidad). Combinando la superficie original con un escalón

(4.11(a)) con el desplazamiento (b) obtenemos la interrupción del escalón y dos dislocaciones helicoidales cuyo punto de emergencia se indica por las letras s^a y s^b (c). En las Figuras 4.11(d), (e) y (f) se muestran las trazas que dejan en la superficie dichas dislocaciones tras sucesivos deslizamientos cruzados. El resultado final es semejante al obtenido experimentalmente (Figura 4.10).

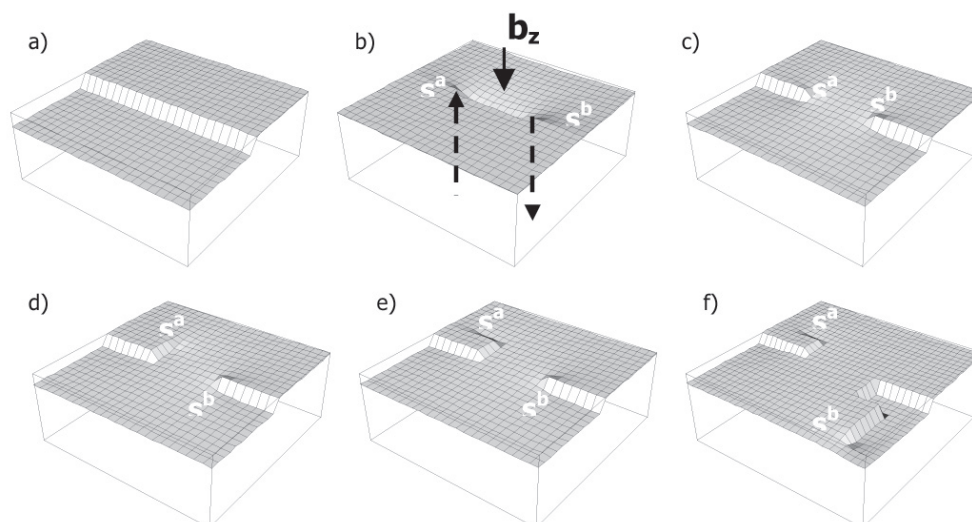


Figura 4.11: El esquema simula la interacción de un lazo (originado por una nanoindentación) con un escalón ya existente anteriormente en la superficie (a). (b) Muestra el desplazamiento producido por los dos segmentos helicoidales del lazo (por simplificación se han considerado de longitud infinita omitiendo el segmento de dislocación que los uniría). Esta aproximación es razonable dado que la longitud de los segmentos de dislocación sería, en todo caso, claramente superior a la altura del escalón). (c) Figura resultante tras incluir el desplazamiento del semilazo en el escalón. Aparecen dos dislocaciones helicoidales denominadas s^a y s^b . En (d) y (e) puede verse como la dislocación s^a desliza y cambia de dirección (*cross-slip*). (f) La dislocación s^b experimenta el mismo proceso de *cross-slip*, obteniéndose finalmente un resultado que explica el mecanismo de dislocación observado en la Figura 4.10.

Además, de la comparación de las imágenes 4.10(a) y 4.10(b), se pueden observar otros cambios adicionales. Las trazas de los escalones se han 'deformado' apreciablemente y ha aparecido una nueva terraza cerrada. Estas observaciones son explicables mediante la inclusión de las tensiones procedentes de la nanoindentación.

Otro ejemplo de interacción de semilazos helicoidales con un escalón se muestra

4.3. Interacción con escalones superficiales

en la Figura 4.12. En este caso, también se ha abierto un 'camino' entre dos terrazas que se encontraban a diferente altura en dos zonas distintas de la superficie (señaladas con una flecha, una de ellas y recuadrada la otra región). Un mecanismo similar al explicado en la Figura 4.10 parece haber tenido lugar también aquí. La pequeña terraza situada en el nivel superior del área recuadrada podría haberse originado por el deslizamiento cruzado de una dislocación helicoidal (como s^a o s^b) que termina intersectando en su deslizamiento con el mismo escalón.

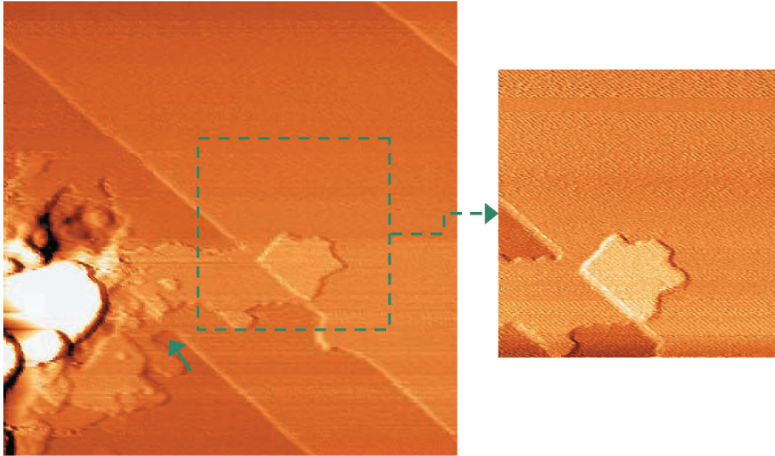


Figura 4.12: Imagen túnel ($210 \times 210 \text{ nm}^2$) que muestra otra interacción entre semilazos helicoidales y escalones. En dos zonas diferentes (región recuadrada y zona señalada con una flecha) puede observarse que ha aparecido un 'camino' entre dos terrazas que se encontraban a diferente altura. Un mecanismo similar al referido en la Figura 4.10 parece haber tenido lugar también aquí. La pequeña terraza situada en el nivel superior de la imagen ampliada ($110 \times 110 \text{ nm}^2$) puede originarse por el deslizamiento cruzado de una dislocación helicoidal que termina intersectando en su deslizamiento con el mismo escalón.

Indentaciones cerca de escalones monoatómicos

Recientemente se han realizado experimentos de nanoindentación [7] y [8] y simulaciones [9], sobre monocristales de Au en distintas orientaciones, para conocer el efecto que la proximidad de escalones puede tener sobre las propiedades mecánicas a escala nanométrica. Este estudio sería equivalente a los tradicionales microscópicos, en los que es conocido la influencia de la densidad de defectos en dichas propiedades (por ejemplo, los efectos que ejercen dislocaciones preexistentes [10] o las fronteras

de grano [11] están bien documentados). Estos experimentos se han llevado a cabo sobre 'bunching' de escalones [7] y [8] y también sobre escalones individuales [8] (monoatómicos o de doble altura). Los cálculos atomísticos [9] se realizaron simulando escalones individuales de altura variable. En todos los casos, se constataba una disminución del límite elástico (*yield point*) cuando las indentaciones se realizaban sobre un escalón o 'bunching' de escalones, que solía rondar alrededor del 40% respecto a una región libre de defectos. Sin embargo, existen discrepancias en cuanto a la distancia de influencia que el escalón tiene en las propiedades mecánicas. Así, las simulaciones [9] muestran que la distancia en que se percibe la presencia del escalón es limitada, inferior a 2 nm. Por el contrario, los experimentos [8] revelaban una disminución apreciable del límite elástico hasta distancias de 10 nm o incluso superiores, cercanas a los 30 nm, para escalones de altura superior a la monoatómica. Además, podía observarse un aumento en las profundidades de las huellas, de hasta 6 nm, al indentar cerca de los escalones. De este modo existe una discrepancia entre considerar un efecto de los escalones a larga o a corta distancia. En este último caso, se considera al indentador como un concentrador de tensiones cuando toca el escalón [9], por reducción del área de contacto con la superficie. Por tanto, desde este punto de vista es necesario estimar con precisión el área de contacto y distinguir cuando se toca estrictamente el escalón.

Durante el desarrollo de este trabajo se han realizado nanoindentaciones a diferentes distancias de escalones monoatómicos, aprovechando la resolución espacial del microscopio de efecto túnel. La técnica desarrollada a lo largo de este trabajo permite llevar a cabo indentaciones muy similares en puntos concretos de la superficie de Au y comprobar la influencia que la proximidad de un escalón puede tener. En la Figura 4.13 se incluyen indentaciones realizadas a diferentes distancias de escalones de altura monoatómica. Todas las indentaciones se han realizado en las mismas condiciones (corriente túnel ~ 0.1 nA y voltaje *bias* -1.5 V) y velocidad de entrada y retroceso equivalentes. Se incluyen perfiles de las huellas para analizar las profundidades de las nanoindentaciones. Las distancias respecto al escalón más cercano (medidas en la dirección perpendicular al escalón y desde el centro de la huella) son 25 nm y 33 nm a los dos bordes de escalón para la indentación designada con la letra A, aproximadamente 18 nm para B y para C, 0 nm (sobre el mismo escalón). Como puede verse comparando tanto el perfil de profundidad de la huella (C) como su tamaño y los defectos creados a su alrededor, no parece observarse una diferencia apreciable con el resto de indentaciones más alejadas del escalón³. Tampoco parece

Nanoindentar a varias distancias de escalones monoatómicos

³Es cierto que en la Figura 4.13 la profundidad mayor (2.6 nm) se aprecia en la indentación que está efectuada justo sobre el escalón, y que la profundidad menor (2.2 nm) es obtenida para la huella más alejada. Este resultado estaría en buen acuerdo con la afirmación que considera que

4.3. Interacción con escalones superficiales

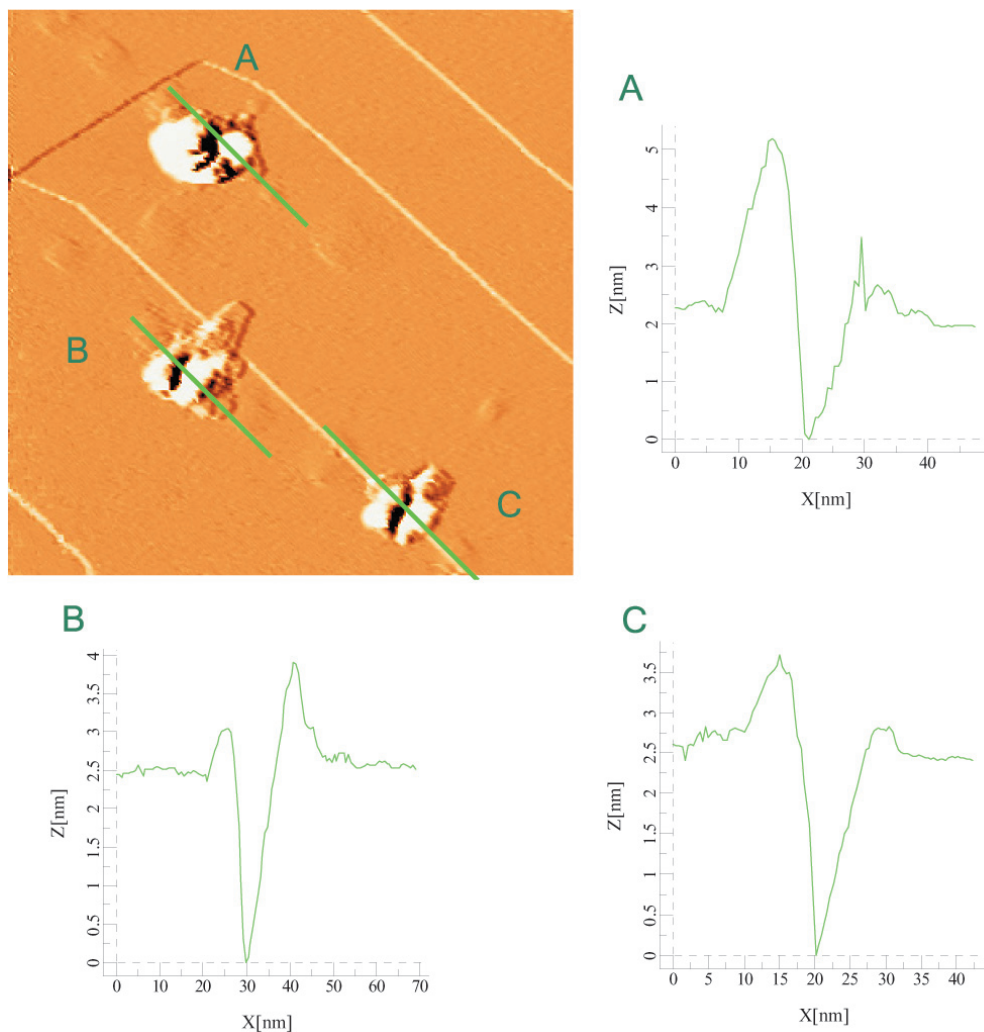


Figura 4.13: Se muestran tres indentaciones realizadas en las mismas condiciones (corriente túnel ~ 0.1 nA, voltaje *bias* -1.5 V y misma punta) pero a diferentes distancias de los escalones monoatómicos para estudiar su posible influencia (imagen de 200×200 nm²). Las distancias a los dos bordes de escalón para la indentación designada con la letra A son 25 nm y 33 nm, para B la distancia al escalón más cercano es de 18 nm y para C, aproximadamente 0 nm. Como puede verse comparando tanto el perfil de profundidad de la huella (C) como su tamaño y los defectos creados a su alrededor, no parece observarse una diferencia apreciable con el resto de indentaciones realizadas a mayores distancias (tampoco entre nanoindentaciones efectuadas a distancias superiores).

apreciarse diferencia entre las indentaciones efectuadas a distancias superiores. Por otra parte, hay que tener en cuenta que las huellas de las indentaciones de [8] son superiores en tamaño (y profundidad) en más de 3 veces a las correspondientes de la Figura 4.13, de modo que en nuestro caso se pueden analizar efectos más locales (indentando con precisión sobre un escalón en una superficie localmente muy plana). Por tanto, aunque la información es fundamentalmente cualitativa, ya que con esta técnica no pueden medirse fuerzas, sí es suficiente, para evidenciar que no se observa un efecto a larga distancia. Nuestros resultados muestran una mayor semejanza con los resultados teóricos [9].

4.4. Exposición a gases de la superficie deformada por nanoindentación

Tradicionalmente el oro está considerado como uno de los metales menos reactivos que existen y su superficie de las más 'inertes'. Sin embargo, en la última década las propiedades catalíticas que han mostrado poseer las partículas de Au de tamaño nanométrico [12], [13] ha impulsado una actividad investigadora intensa tanto en monocristales de Au como en partículas aisladas o sobre diferentes óxidos, con especial énfasis en los fenómenos superficiales [14], [15]. Actualmente ya existen algunas aplicaciones industriales de estos nuevos catalizadores [13], [16].

Por otra parte, se ha comenzado a estudiar a escala nanométrica el efecto que la deformación de la superficie puede tener sobre la reactividad química [17] - [20], demostrándose teóricamente [18] que una deformación local expansiva del parámetro de red puede favorecer la adsorción superficial en metales de transición y de igual modo experimentalmente en Ru(0001) [17], [19].

Por todo ello, y dado que las nanoindentaciones realizadas sobre la muestra de Au(001) son responsables de introducir tensiones en la misma de forma controlada y de crear defectos, parece interesante exponer la superficie indentada a gases. Entre los gases habitualmente empleados para estudiar la reactividad de las superficies de monocristales de Au destacan fundamentalmente el monóxido de carbono y el oxígeno. Sobre las superficies de monocristales de Au no se adsorbe el oxígeno ya sea disociado o en forma molecular con independencia de lo grande que sea la exposición al gas [21], [22], excepto a muy altas temperaturas [23]. Bajando suficientemente

los materiales son más blandos sobre los escalones. Estas diferencias, sin embargo, son pequeñas para confirmar con rotundidad una significativa influencia de los escalones, máxime si tenemos en cuenta la propia incertidumbre experimental. En cualquier caso, un claro efecto a larga distancia parece descartarse.

4.5. Conclusiones parciales

la temperatura, se puede fisorber [24]. La adsorción de CO sobre monocristales de Au ha mostrado resultados contradictorios: no adsorción en Au(110) incluso a temperaturas por debajo de 125 K [25] o una débil quimisorción por debajo de 150 K (con una entalpía de adsorción de 59 kJ/mol) [26]. La adsorción de CO sobre Au(100) también ha sido examinada a baja temperatura, obteniéndose una entalpía de adsorción de 58 kJ/mol [27]. A diferencia de estos resultados, a altas presiones el monóxido de carbono interacciona más con las superficies de los monocristales de Au. En todos estos casos, la superficie no fue modificada para crear explícitamente defectos en ella ni deformada.

Los experimentos de adsorción de CO y O₂ sobre la superficie de Au(001), realizados en nuestro laboratorio, se han llevado a cabo a temperatura ambiente ($T \simeq 300$ K), llenando la cámara de UHV del gas correspondiente y registrando la presión con el medidor de ionización (*gauge*) tipo Bayard-Alpert. Tras realizar una indentación y en condiciones túnel, se abre la válvula que controla la entrada de gases en la campana. Se realizaron diferentes pruebas de exposición de hasta 300 L⁴, no observándose ningún cambio en la superficie en torno a la nanoindentación, ni aún modificando las condiciones de medida y adquisición del STM. Se comprobó adicionalmente con LEED y Auger que no se había adsorbido CO u O₂ sobre la superficie en el límite de detección de ambas técnicas. De todo lo anterior, se puede afirmar que en la superficie de Au(001) deformada por nanoindentación no se adsorben CO ni O₂ a temperatura ambiente y en el rango de presiones inferiores a 10⁻⁶ Torr.

Exposición a CO y O₂ de la superficie indentada de Au(001)

4.5. Conclusiones parciales

Hemos comprobado que, a temperatura ambiente y bajo diferentes condiciones de medida túnel, los dos tipos de defectos generados por nanoindentación (mesas y semilazos helicoidales) presentan una gran estabilidad, tanto en su estructura como en su localización.

Hemos probado que se puede producir el desplazamiento de mesas y semilazos helicoidales mediante la introducción de tensiones al indentar en las cercanías de estos defectos. Nuestras imágenes muestran, por primera vez, el movimiento individual de dos tipos diferentes de configuraciones de dislocación aplicando fuerzas externas. Hemos probado también que los desplazamientos efectuados pueden explicarse por teoría de dislocaciones en el continuo. Estos resultados reafirman la validez de los modelos propuestos para estos defectos en el Capítulo 3.

⁴La unidad de exposición es el Langmuir, 1 L=10⁻⁶ Torr·s.

Como resultado general, hemos demostrado la capacidad de la técnica de nanoindentación con STM para generar defectos, desplazarlos y al mismo tiempo, utilizar el microscopio para observar su dinámica localmente. Además, dado su carácter local, éste permite analizar la influencia que la proximidad de los escalones puede tener sobre los resultados de nanoindentación y viceversa. Así, hemos comprobado que en algunas ocasiones, los semilazos helicoidales generados por nanoindentación pueden alterar la morfología de los escalones al interactuar con ellos. Además, hemos explicado dichos cambios satisfactoriamente empleando la teoría de dislocaciones. Por contra, no hemos encontrado evidencias de un efecto significativo a larga distancia de los escalones sobre las propiedades mecánicas. Tampoco hemos observado la adsorción de CO ni O₂ en la superficie de Au(001) deformada por nanoindentación a temperatura ambiente y en el rango de presiones inferiores a 10⁻⁶ Torr. Por tanto, aún deformada, esta superficie no es reactiva en estas condiciones de trabajo.

Bibliografía

- [1] O. Rodríguez de la Fuente, E. Carrasco, M. A. González and J. M. Rojo, in *Spatially Resolved Characterization of Local Phenomena in Materials and Nanostructures*, edited by D.A. Bonnell, J. Piqueras, and F. Zypman, MRS Symposia Proceedings No. 738, (Materials Research Society, Pittsburgh, 2003), p.207.
- [2] O. Rodríguez de la Fuente, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [3] F. El Gabaly, R. Miranda y J. de la Figuera, *Phys. Rev. B*, **70**, 012102 (2004).
- [4] O. Rodríguez de la Fuente, J.A. Zimmerman, M.A. González, J. de la Figuera, J.C. Hamilton, W.W. Pai y J.M. Rojo, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 036101 (2002).
- [5] O. Rodríguez de la Fuente. Comunicación personal.
- [6] F. El Gabaly y J. de la Figuera. Comunicación personal.
- [7] S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleodden y W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B*, **55**, R16057 (1997).
- [8] J.D. Kiely, R.Q. Hwang y J.E. Houston, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4424 (1998).
- [9] J.A. Zimmerman, C.L. Kelchner, P.A. Klein, J.C. Hamilton y S.M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 165507 (2001).

-
- [10] T.E. Mitchell, Prog-Appl.Mater.Res., **6**, 117 (1964).
- [11] J.P. Hirth, Metall. Trans. A, **3**, 3047 (1972).
- [12] M. Haruta, Catal. Today, **36**, 153 (1997).
- [13] M. Haruta, Cattech, **6**, 102 (2002).
- [14] G.C. Bond y D.T. Thompson, Catal. Rev. Sci. Eng., **41**, 319 (1999).
- [15] R. Meyer, C. Lemire, Sh.K. Shaikhutdinov y H.J. Freund, Gold Bull., **37**, 72 (2004).
- [16] G. Hutchings, Catal. Today, **72**, 11 (2002).
- [17] M. Gsell, P. Jakob y D. Menzel, Science **280**, 717 (1998).
- [18] M. Mavrikakis, B. Hammer y J.K. Norskov, Phys. Rev. Lett. **81**, 2819 (1998).
- [19] J. de la Figuera, K. Pohl, A.K. Schmid, N.C. Bartelt y R.Q. Hwang, Surf. Sci. Lett. **415**, L993 (1998).
- [20] R. Otero, F. Calleja, V.M. García-Suárez, J.J. Hinarejos, J. de la Figuera, J. Ferrer, A.L. Vázquez de Parga y R. Miranda, Surf. Sci., **550**, 65 (2004).
- [21] B.M.W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A, **218**, 566 (1952).
- [22] N.D.S. Canning, D. Outka y R.D. Madix, Surf. Sci., **141**, 240 (1984).
- [23] L. Ortega, L. Huang, J. Chevrier, P. Zeppenfeld, J.M. Gay, F. Rieutord y G. Comsa, Surf. Rev. Lett., **4**, 1315 (1997).
- [24] J.M. Gottfried, K.J. Schmidt, S.L.M. Schroeder y K. Christmann, Surf. Sci., **511**, 65 (2002).
- [25] D. A. Outka y R.J. Madix, Surf. Sci., **179**, 351 (1987).
- [26] J.M. Gottfried, K.J. Schmidt, S.L.M. Schroeder y K. Christmann, Surf. Sci., **536**, 206 (2003).
- [27] G. McElhiney y J. Pritchard, Surf. Sci., **60**, 397 (1976).

CAPÍTULO 5

Comportamiento de defectos creados por bombardeo iónico

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos con la técnica de bombardeo iónico para bajas energías (600 eV) y en un rango de dosis amplio ($0.05 < \Psi < 1 \text{ ML}^+$). Se analiza la estabilidad de los defectos generados, observándose que la selección de los parámetros de medida túnel influye en la misma. Adicionalmente, se estudian los procesos de difusión que tienen lugar sobre las estructuras de defectos producidas a dosis medias ($\sim 0.25 \text{ ML}^+$). Estos comportamientos, conjuntamente con la importancia que sobre ellos parece poseer la reconstrucción superficial, marca una clara distinción entre la dinámica de estos defectos y la de las estructuras de dislocación generadas mediante nanoindentación. Finalmente, se efectúa una exposición controlada a CO y O₂ de la superficie bombardeada a temperatura ambiente, comprobándose que al igual que la superficie deformada por nanoindentación, no resulta ser reactiva.

5.1. Introducción

Como ya hemos comentado en el Capítulo 1, la técnica de bombardeo iónico es otra técnica experimental que permite generar defectos de forma controlada. A diferencia del procedimiento de nanoindentación, los defectos generados por bombardeo iónico, especialmente cuando las dosis no son elevadas, son más superficiales, limitándose a las primeras monocapas del sólido. Esta circunstancia hace que los fenómenos difusivos puedan adquirir una importancia en las superficies bombardeadas, que hemos visto no tenía lugar en las superficies sometidas a nanoindentación. En este mismo sentido, los defectos generados por nanoindentación no se ven afectados por la reconstrucción mientras que ésta sí parece influir en los defectos generados por bombardeo en Au(001), como se ha podido observar en varios estudios realizados en nuestro laboratorio ([1], [2] y [3]) con iones de Ar^+ a 600 eV para diversas dosis y flujos iónicos.

A continuación incluimos una clasificación de algunos de los distintos tipos de defectos que la superficie de Au(001) presenta a un flujo iónico $\sim 2 \times 10^{12}$ iones \cdot s $^{-1}$ \cdot cm $^{-2}$ y en los intervalos de dosis siguientes:

- **Depresiones y dislocaciones individuales** (Figura 5.1). Este tipo de defectos aparece a dosis muy bajas¹ ($\Psi \leq 0.05$ ML⁺). Son de escasa profundidad 0.06 ± 0.01 nm, aunque de longitud variable. Tanto las observaciones [2] como las simulaciones de dinámica molecular [1] muestran que las depresiones están constituidas por dipolos de dislocación bidimensionales, que se forman a partir de la aglomeración y colapso de las vacantes producidas por el bombardeo iónico. Los dos tipos de defectos son configuraciones de dislocación en 2D². Las dislocaciones individuales pueden combinarse para dar lugar a depresiones, o al revés, depresiones generar dislocaciones individuales, o unirse para formar otra depresión de mayor tamaño. En todos los casos, estos procesos se explican por deslizamientos y reacciones de dislocaciones, similares a los que experimentan las dislocaciones en el volumen.
- **Islas de vacantes y defectos asociados a las depresiones** (Figura 5.4 y [3]). En el rango de dosis medias ($0.1 < \Psi < 0.4$ ML⁺) surgen las islas de vacantes, que crecen dentro de las depresiones. A dosis ≤ 0.1 ML⁺, además de estas

¹1ML⁺ corresponde a 1.203×10^{15} iones/cm $^{-2}$, la densidad de átomos de Au en la superficie (001) no reconstruida.

²Las depresiones son los análogos en dos dimensiones de los lazos de dislocación en volumen provenientes del colapso de discos de vacantes, con la salvedad de que en superficie el colapso es de filas de vacantes.

5.1. Introducción

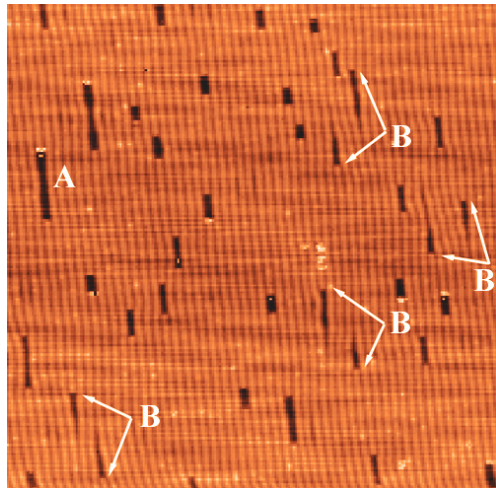


Figura 5.1: Superficie de Au(001) bombardeada a dosis muy bajas $\sim 0.03 \text{ ML}^+$ y flujo iónico de $\sim 2 \times 10^{12} \text{ iones} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. En la imagen túnel ($95 \times 95 \text{ nm}^2$) pueden observarse dos clases de defectos: (A) depresiones (dipolos de dislocación bidimensionales) y (B) dislocaciones individuales. Estas últimas suelen aparecer en parejas. De la referencia [2].

islas de 0.2 nm de profundidad, aparecen las depresiones y las dislocaciones individuales. Conforme aumenta la dosis, tanto el número de islas como su tamaño aumenta y su anchura tiende a ser un múltiplo de la anchura de la reconstrucción, manteniendo una forma fundamentalmente rectangular. Todavía pueden observarse algunas depresiones y dislocaciones individuales pero predominantemente, se aprecian islas de vacantes y surcos que parten de ellas y que en ocasiones, las unen. Estos surcos tienen la misma profundidad que las depresiones, 0.06 nm.

- **Islas de vacantes, dominios de reconstrucción perpendiculares y zonas no reconstruidas** ($0.5 \leq \Psi < 1 \text{ ML}^+$). En este caso, las islas de vacantes se destacan más que por su tamaño porque ya no son tan rectangulares, de hecho se vuelven de formas más irregulares y menos alargadas (ver Figura 5.2 y referencia [3]). Además, surgen regiones sin reconstruir y dominios perpendiculares de la reconstrucción. Estas dos últimas características aparecen en combinación, normalmente rodeando los dominios perpendiculares a las zonas no reconstruidas.

Vamos a mostrar en sucesivas secciones nuevos resultados en Au(001) que sirven

para analizar la estabilidad de los defectos producidos, en función de las condiciones de medida túnel, y estudiar algunas características de los procesos de difusión en las superficies bombardeadas. El rango de dosis iónica va desde aproximadamente 0.05 ML^+ hasta 1 ML^+ , el flujo iónico es de $2 \times 10^{12} \text{ iones} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (en todos los casos) y la energía de los iones se mantiene en 600 eV , es decir, en las condiciones de irradiación en que podemos observar los defectos anteriormente clasificados³. Los resultados obtenidos nos permitirán constatar las diferencias existentes entre las características de los defectos generados por dos técnicas diferentes, bombardeo iónico y nanoindentación, para la misma superficie Au(001) a temperatura ambiente.

5.2. Estabilidad de defectos creados por bombardeo iónico

5.2.1. Influencia de los parámetros de medida túnel

Es conocido que la punta del STM puede producir cambios en la superficie observada y favorecer la difusión superficial, principalmente por medio de la diferencia de potencial establecida entre punta y muestra (voltaje túnel). La aplicación de pulsos de tensión de algunos voltios a la punta del STM producen agregados atómicos o terrazas en las superficies de Au(111) y Au(011) [4] y [5], resultado de la migración de adátomos bajo el intenso campo eléctrico. La propia reconstrucción del Au(001) a temperatura ambiente puede eliminarse, inducida por la punta del túnel durante el barrido [6], si se aplican tensiones túnel (*bias*) positivas superiores al voltio. Por el contrario, no se observan modificaciones, si los valores de estas tensiones son de algunas décimas de voltio (tanto positivas como negativas).

Con anterioridad, y en la superficie bombardeada de Au(001) también se había visto la influencia de la punta sobre las estructuras generadas a muy altas dosis ($\sim 25 \text{ ML}^+$) y alto flujo ($\sim 2 \times 10^{13} \text{ iones} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) ([3] y [7]). En imágenes grandes los cambios eran evidentes con una reducción del elevado número de niveles expuestos al estar barriendo continuamente la superficie en intervalos de unas dos horas; mientras que en áreas pequeñas ($< 90 \text{ nm}^2$), los cambios experimentados eran ligeros.

Sin embargo, la influencia de la punta del STM (con condiciones de medida variables) sobre la superficie bombardeada de Au(001) a dosis y flujos inferiores no había sido objeto de estudio. En la presente tesis hemos analizado el efecto que los parámetros túnel ejercen sobre la morfología de la superficie bombardeada de Au(001) (para las condiciones de irradiación descritas en el apartado anterior). En

Efecto condiciones túnel de barrido sobre la superficie bombardeada

³El procedimiento experimental seguido está explicado en el Capítulo 2, sección 2.3.

5.2. Estabilidad de defectos creados por bombardeo iónico

acuerdo con lo expuesto en [4], [5] y [6], se observa que el parámetro que provoca un efecto más significativo es la tensión túnel (*bias*). Para tensiones negativas cercanas y superiores al voltio se producen cambios relevantes en la superficie entre imágenes consecutivas, es decir, en el intervalo de minutos⁴.

A título de ejemplo en la Figura 5.2, se muestran cuatro imágenes de microscopía túnel del mismo área bombardeada a una dosis de $\sim 1 \text{ ML}^+$. Entre cada imagen ha transcurrido un tiempo aproximado de diez minutos y la tensión túnel aplicada durante el barrido ha sido de -0.90 V . Pueden apreciarse cambios evidentes entre dos imágenes consecutivas. A esta dosis, aparecen además de las islas de vacantes, áreas sin reconstruir y zonas con dominios perpendiculares de la reconstrucción. Entre imágenes sucesivas, se puede observar que las islas de vacantes más profundas (en estas imágenes se muestran tres niveles atómicos distintos) progresivamente se van reduciendo de tamaño, incluso alguna (designada con la letra D) desaparece. Al mismo tiempo, los dominios con reconstrucción perpendicular van teniendo una extensión menor. Esta característica es la más reseñable de todas. Tras las cuatro imágenes, el área final con dominios perpendiculares es aproximadamente la mitad del área original. Las zonas sin reconstruir van variando en extensión, pero siempre asociadas a los dominios perpendiculares. Como otros defectos adicionales, se observan tres dislocaciones individuales (señaladas con flechas) en 5.2(a), dos de las cuales desaparecen⁵ en 5.2(b) y la otra reduce su extensión 5.2(c).

Barrido punta a tensiones elevadas reduce la extensión de defectos, en especial dominios perpendiculares

El efecto del barrido a tensiones próximas o superiores al voltio, es eliminar progresivamente los defectos generados por el bombardeo. Los pequeños cambios observados por influencia del barrido a dosis altas y altos flujos [7] van en la misma dirección que los cambios en la morfología de la superficie de la Figura 5.2, pero éstos últimos a un ritmo superior. El aumento de la tensión túnel durante el barrido parece tener la función de acelerar los procesos de difusión.

⁴Los valores positivos de tensión túnel dan con frecuencia como resultado, inestabilidades en la punta, más ruido e imágenes de peor calidad, razón por la que el análisis se centró en tensiones negativas. Aumentar la corriente túnel por encima de $0.1\text{-}0.2 \text{ nA}$, producía ruidos en la señal más que generar cambios en la superficie; puesto que si, transcurrido un tiempo a intensidades mayores, se volvían a adquirir imágenes a corrientes pequeñas, prácticamente ningún cambio apreciable había tenido lugar. Los pulsos de tensión, constituyentes fundamentalmente en cambios bruscos de la polaridad de la tensión túnel (*bias*) generan, tanto en superficies planas como bombardeadas, depósitos de material en la superficie de tamaño variable o islas muy pequeñas de vacantes y en algunas ocasiones, dislocaciones individuales.

⁵El proceso que ha tenido lugar parece ser una aniquilación (en dos dimensiones) de dos dislocaciones individuales opuestas.

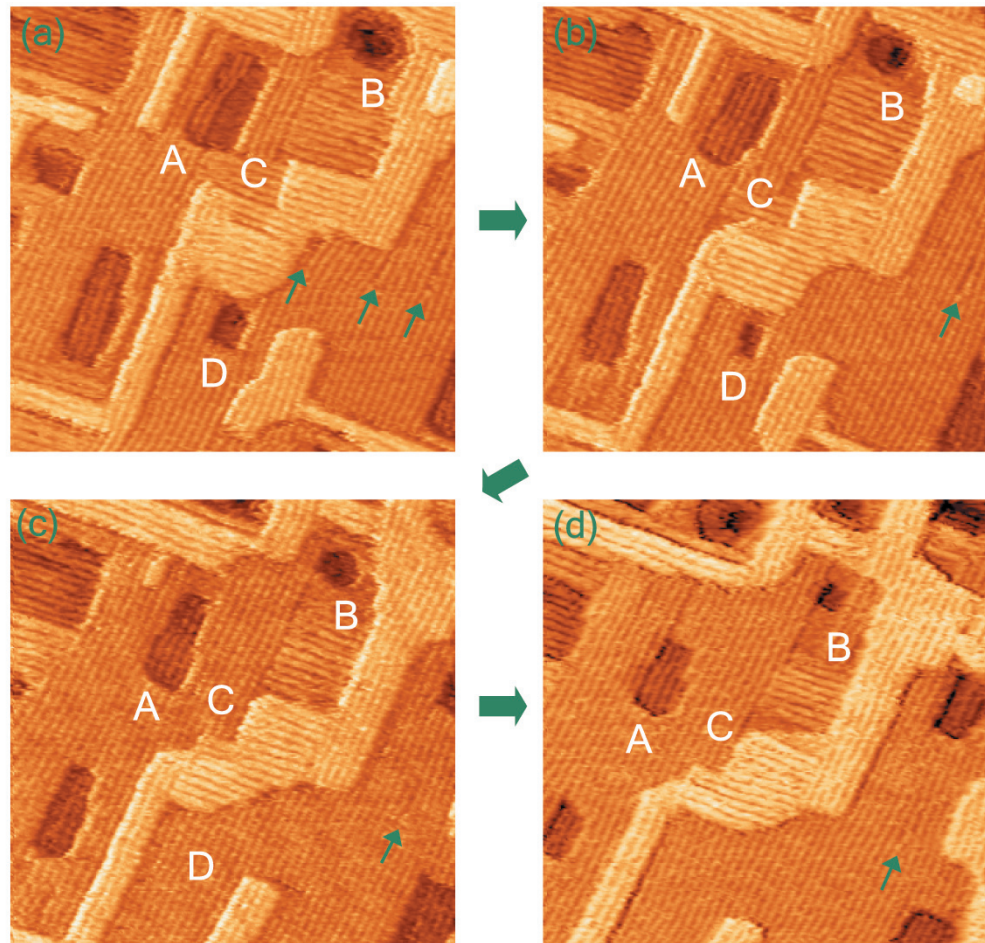


Figura 5.2: Cuatro imágenes STM ($65 \times 65 \text{ nm}^2$) adquiridas a intervalos de diez minutos y tensión túnel (*bias*) de -0.90 V . La superficie del Au(001) ha sido bombardeada a una dosis de $\sim 1 \text{ ML}^+$ y un flujo de $\sim 2 \times 10^{12} \text{ iones} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pueden observarse cambios notables en la superficie entre imágenes consecutivas, consistentes básicamente en la eliminación progresiva de los defectos producidos por el bombardeo iónico (por ejemplo, desaparición de la isla de vacantes designada con la letra D) y una reducción de los dominios perpendiculares (muy significativa en torno a B). Las zonas no reconstruidas suelen aparecer rodeando a los dominios perpendiculares (ver A y B). Estas regiones no parecen ser muy estables y se reconstruyen en la dirección dominante (ver A). Pueden observarse dislocaciones individuales también (indicadas con flechas), dos de las cuáles desaparecen. Un análisis más detallado del proceso de cambio superficial, acelerado por la punta del microscopio en estas condiciones de medida, se encuentra en el texto.

5.2.2. Dominios perpendiculares y zonas no reconstruidas

Como ya comentamos anteriormente, en la Figura 5.2 los dominios de reconstrucción perpendicular (a la dirección mayoritaria) van disminuyendo de tamaño con el tiempo. Estos procesos son acelerados por el barrido continuo de la punta a tensiones elevadas. Las zonas sin reconstruir varían en extensión, conforme las regiones de la superficie con dominios perpendiculares, cambian de orientación a la reconstrucción dominante. En el presente trabajo hemos analizado más detalladamente esta transición. En las imágenes túnel de las Figuras 5.2 y 5.3 pueden observarse la mayor parte de los fenómenos relacionados con la citada transición.

Si se observa la isla de vacantes designada con la letra A (Figura 5.2(a)), puede verse que su fondo sólo está parcialmente reconstruido y que los extremos superior e inferior de la fracción no reconstruida están rodeados por dominios perpendiculares. Esto mismo sucede en la isla de vacantes B no reconstruida. Está rodeada en dos de sus lados por dominios perpendiculares. De todo lo dicho, parece evidenciarse la asociación entre los dominios perpendiculares y las zonas no reconstruidas.

Por otro lado, podemos ver en las Figuras 5.2(b) y (c) que la reconstrucción avanza en la isla A de manera que, con el tiempo, las zonas no reconstruidas tampoco son estables y tienden a desaparecer, al igual que lo hacían los dominios perpendiculares. Sin embargo, globalmente no es tan evidente que las zonas no reconstruidas hayan reducido su extensión en las imágenes. Esta circunstancia parece estar relacionada con la progresiva reducción de las regiones con dominios perpendiculares. En la región nombrada con la letra C, vemos como aparecen zonas no reconstruidas en algunos de los instantes del proceso de formación de la reconstrucción dominante, en detrimento de los dominios perpendiculares. Si se comparan las Figuras 5.2(d) y 5.2(a) puede apreciarse muy claramente como han disminuido los dominios perpendiculares (incluso se pueden contar cuántas filas de la reconstrucción del dominio perpendicular debajo de la isla B han desaparecido, mientras se añaden nuevas filas que siguen la reconstrucción predominante a la derecha de B).

Otro aspecto destacable es que los escalones perpendiculares también van disminuyendo en extensión con el tiempo (ver área C, en 5.2(a), (b), (c) y (d)). Su desaparición está relacionada con la reducción de los dominios perpendiculares. Las Figuras 5.3(a), (b), (c) y (d) muestran la evolución concreta de esta región C. En la Figura 5.3(a) se han señalado con trazos diferentes el área barrida (algo menor) en las imágenes 5.3(b), (c) y (d). Entre cada una de estas cuatro imágenes, han transcurrido unos cuatro minutos y la tensión túnel *bias* aplicada es -0.90 V nuevamente. El aspecto más interesante en la Figura 5.3(a) está en el escalón perpendicular del nivel atómico más alto en la zona C: ha perdido su dirección original y es ahora

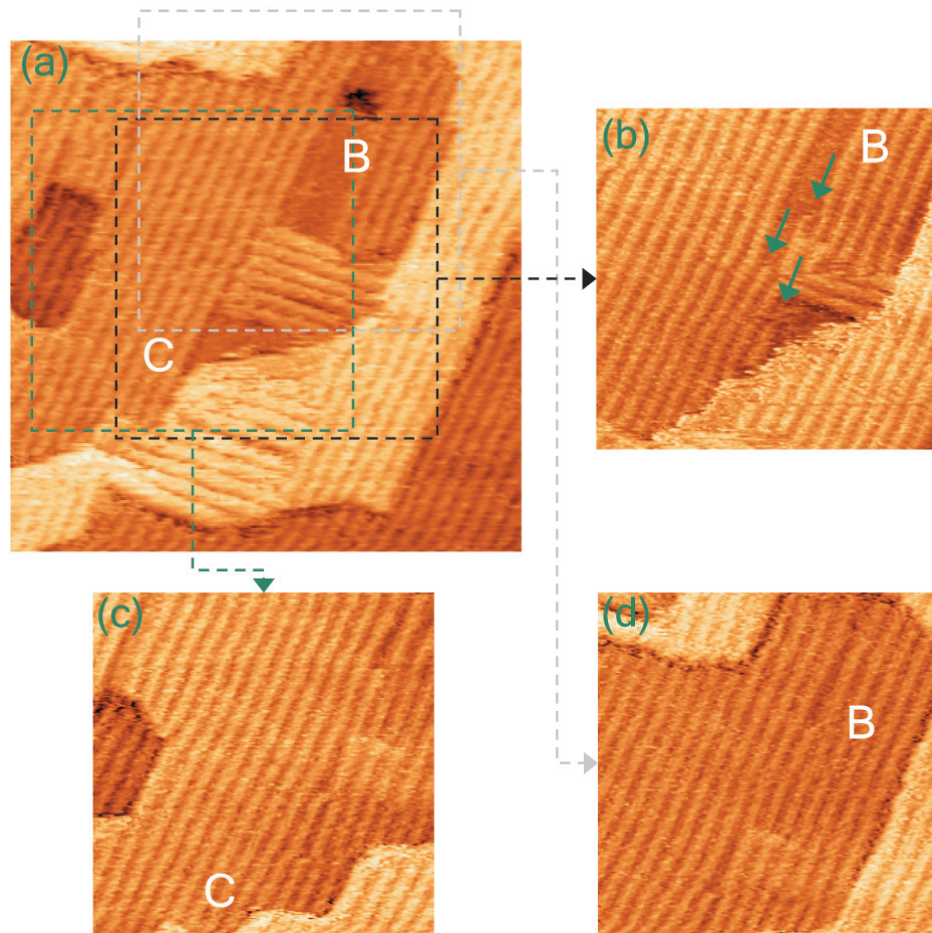


Figura 5.3: Imágenes del área en torno a B y C de la Figura 5.2: (a) $40 \times 40 \text{ nm}^2$, (b), (c) y (d) $25 \times 25 \text{ nm}^2$. La tensión túnel aplicada es de -0.90 V nuevamente y entre cada imagen han transcurrido cuatro minutos. Los cambios superficiales conducen a la eliminación de la reconstrucción en la dirección perpendicular y las zonas sin reconstruir. En (c) y (d) puede verse como ha desaparecido totalmente la isla de vacantes B y como la superficie se ha reconstruido totalmente en una dirección única. Al final, sólo se aprecian dos dislocaciones individuales y una mesa (ésta última ya presente en la Figura 5.2). La característica más relevante de esta sucesión de cambios, es que tiene lugar desde los escalones perpendiculares. Alrededor de estos, hay zonas no reconstruidas, que surgen tras ser eliminados los dominios perpendiculares (región C). Posteriormente, en estas zonas sin reconstruir aparece la reconstrucción en la dirección dominante. Ésta se forma desde los escalones perpendiculares creciendo en hileras (tres filas indicadas en (b) con flechas) de forma anisótropa (ver texto).

5.2. Estabilidad de defectos creados por bombardeo iónico

prácticamente diagonal. Además está rodeado por una zona no reconstruida. En la siguiente imagen 5.3(b) prácticamente ha desaparecido el dominio perpendicular y el escalón ha perdido totalmente su orientación perpendicular. A su vez, las zonas no reconstruidas han quedado reducidas drásticamente. Se pueden ver como están creciendo tres líneas de la reconstrucción en la dirección dominante (indicadas con flechas) que van cubriendo la región no reconstruida. Dos de ellas parten directamente del escalón diagonal. La tercera fila parece hacerlo directamente del borde del dominio perpendicular en el segundo nivel atómico, aunque los cambios en la morfología superficial han sido tan rápidos entre las figuras 5.3(a) y 5.3(b) que es difícil, en los alrededores de esta fila concreta, deducir como ha sido el proceso. Finalmente, en 5.3(c) y 5.3(d) la reconstrucción se muestra sólo en la dirección predominante y la isla de vacantes B ha desaparecido. Además, ha sido eliminado por completo cualquier rastro de dominio perpendicular. También, se aprecian dos dislocaciones individuales y una pequeña mesa⁶. Ésta última estaba presente desde el principio y se podía vislumbrar, aunque con cierta dificultad, en las Figuras 5.2(a) y (b).

La Figura 5.3 permite obtener información útil para dilucidar el proceso de eliminación de los dominios perpendiculares y las zonas no reconstruidas. De 5.3(b) puede argumentarse de modo razonable que la desaparición de los dominios perpendiculares comienza en los escalones perpendiculares, al reducirse su longitud. En el área que antes ocupaban estos escalones, comienzan a surgir regiones no reconstruidas. Finalmente, la reconstrucción en la dirección paralela empieza a crecer en las zonas no reconstruidas, fundamentalmente, desde el borde de los escalones perpendiculares. Esta última afirmación está en acuerdo con lo observado por otros autores en la superficie de Au(001) [6] y Pt(001) [8] y [9]. En Au(001), la eliminación de la reconstrucción, mediante la aplicación de tensiones positivas elevadas a la punta del STM durante el barrido, comenzaba en un escalón perpendicular [6]. En Pt(001) la reconstrucción 5×1 desaparecía por la adsorción de CO [8]. El proceso de transformación a la fase 1×1 también comenzaba desde el borde de los escalones perpendiculares y lo hacía de forma anisótropa en cadenas de átomos de Pt a lo largo de la dirección de la reconstrucción ([8] y [9]).

De todo lo anterior, se concluye que la acción de la punta túnel (en tensiones próximas al voltio) es acelerar un proceso de eliminación de los defectos generados por el bombardeo y en especial, la desaparición de los dominios perpendiculares en beneficio de la reconstrucción en la dirección dominante. Esta última transición parece tener lugar a través de un paso intermedio, que es la aparición de dominios sin

Proceso de eliminación de los dominios perpendiculares y zonas sin reconstruir

⁶Como se mencionó en el Capítulo 3, se pueden crear mesas por bombardeo iónico además de por nanoindentación. Estas condiciones no son las más adecuadas para generarlas, puesto que normalmente se originan tras un ligero calentamiento de la superficie bombardeada.

Escalones perpendiculares y crecimiento anisótropo de la reconstrucción

reconstruir. El proceso parece originarse en los escalones perpendiculares. Cuando la longitud de estos escalones comienza a disminuir, parece que no es favorable la existencia de dominios perpendiculares, y comienzan a desaparecer en sus proximidades, surgiendo y creciendo las regiones no reconstruidas. Posteriormente, o en algunos casos casi simultáneamente, surge la reconstrucción superficial en la dirección paralela dominante y su crecimiento parece tener lugar desde los bordes de los escalones perpendiculares, de forma anisótropa, a lo largo de las filas de la reconstrucción.

Con anterioridad se discutió [7] el proceso de formación de los dominios perpendiculares y las zonas no reconstruidas por bombardeo iónico y se justificó a partir de los escalones perpendiculares. En estas dosis de bombardeo, las islas de vacantes se vuelven más cuadradas y aumenta la longitud de los escalones perpendiculares, aumentando su energía de línea. Se propuso que había dos opciones para disminuir dicha energía, la desaparición de la reconstrucción o la rotación de la misma a la dirección del escalón perpendicular. Con los nuevos resultados incluidos en este apartado, se confirma la importancia de los escalones perpendiculares. Si el proceso de formación por bombardeo es el recíproco del de eliminación observado por efecto del barrido, la aparición de los dominios perpendiculares tiene lugar a partir de los escalones perpendiculares. Además, las zonas no reconstruidas son un paso intermedio en este proceso de cambio de dirección de la reconstrucción.

5.3. Dinámica de las islas de vacantes en bombardeos a dosis medias

Mediante la adquisición continua de imágenes túnel durante horas, hemos estudiado la evolución temporal de las islas de vacantes generadas a dosis medias. En este caso, se pretendía minimizar el efecto que el campo eléctrico de la punta túnel pueda ejercer sobre la estructura bombardeada, de manera que la tensión túnel se mantuvo en ~ 200 mV⁷.

Como ejemplo, en la Figura 5.4 se muestra la apariencia que tiene la superficie bombardeada a dosis en este rango de $[0.1, 0.4]$ ML⁺. Se pueden observar islas de vacantes de diversos tamaños, pero todos de profundidad un escalón monoatómico. Sus bordes son rectos y la forma de las islas es rectangular con la mayor longitud paralela a la reconstrucción. Algunas islas tienen formas más complejas y parecen formadas por dos rectángulos desplazados y unidos (como veremos más adelante,

⁷Valores de tensión túnel muy bajos (de unos pocos mV), tienen como consecuencia que la punta esté muy próxima a la superficie y se favorezcan interacciones con la muestra (principalmente, si el circuito de realimentación no es rápido en su respuesta a los cambios topográficos superficiales).

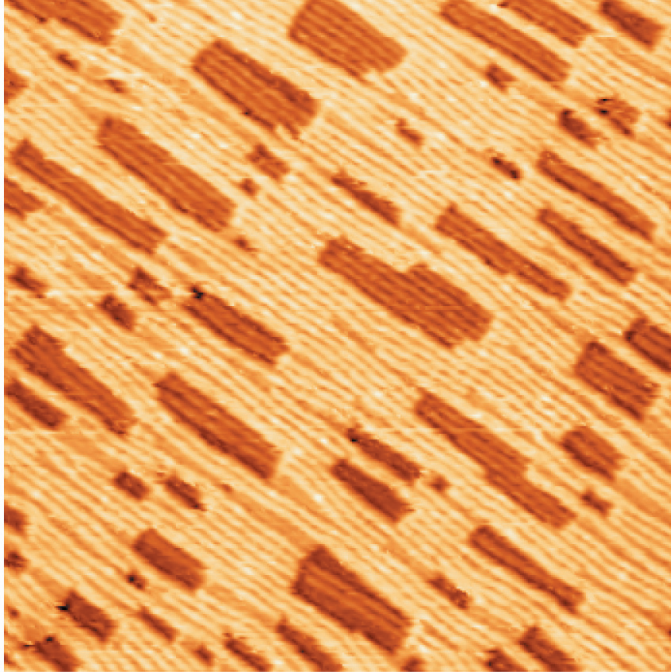


Figura 5.4: Superficie bombardeada a una dosis de $\sim 0.3 \text{ ML}^+$ y un flujo de $\sim 2 \times 10^{12} \text{ iones} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. La imagen ($82 \times 82 \text{ nm}^2$) muestra las islas de vacantes de diferentes tamaños y un escalón monoatómico de profundidad, que aparecen en estas condiciones de bombardeo iónico. Estas islas son rectangulares y de bordes rectos, alargadas en la dirección de la reconstrucción. La superficie suele estar reconstruida mayoritariamente, aunque en algunas islas de vacantes a veces la reconstrucción es parcial o no aparece. También se observan surcos de profundidad 0.06 nm que tampoco presentan reconstrucción. En su interior suele haber islas de vacantes de tamaños muy pequeños (inferiores al nm).

se han formado por la coalescencia de dos islas de vacantes rectangulares). El fondo de las islas de vacantes está reconstruido en la mayoría de los casos. Algunas islas están únicamente parcialmente reconstruidas. También están presentes surcos de profundidad 0.06 nm que son regiones de la superficie sin reconstruir, alargados en la dirección de la reconstrucción y que suelen unir las islas de vacantes. En su interior es frecuente encontrar islas de vacantes de tamaño muy pequeño (inferiores al nm).

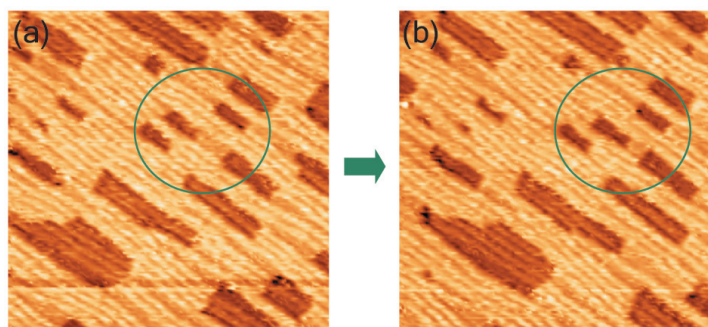


Figura 5.5: Entre imágenes consecutivas ($45 \times 45 \text{ nm}^2$) se observan cambios en la superficie bombardeada a esta dosis media. En este caso, se ha señalado con un círculo, uno de los posibles cambios. Una de las islas de vacantes se ha desplazado acercándose a otra isla. El movimiento de las islas tiene lugar paralelamente a la dirección de la reconstrucción.

La morfología de la superficie bombardeada se ve modificada con el tiempo. Las modificaciones que presenta la superficie corresponden a intervalos de algunos minutos y se pueden apreciar entre imágenes consecutivas. Los cambios observados en la misma pueden clasificarse en cinco grupos diferentes:

- **Movimiento de las islas de vacantes.** Las islas de vacantes no permanecen siempre en las mismas posiciones. En ocasiones se observan movimientos de islas (como en la Figura 5.5, donde una isla de vacantes se ha acercado a otra).
- **Desaparición de islas de vacantes.** En la Figuras 5.6 y 5.8 se ve como islas muy pequeñas (de longitudes de algún nanómetro o inferiores), van disminuyendo progresivamente de tamaño hasta que desaparecen. Estas islas aparecen señaladas con flechas para facilitar su observación.
- **Cambios de tamaño de las islas de vacantes.** Con frecuencia las islas de vacantes experimentan cambios de tamaño. Estos cambios aparecen indicados

5.3. Dinámica de las islas de vacantes en bombardeos a dosis medias

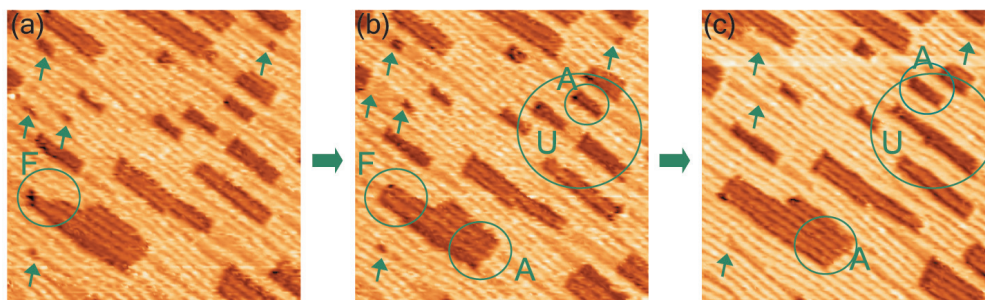


Figura 5.6: Esta sucesión de tres imágenes ($45 \times 45 \text{ nm}^2$) presenta varios cambios interesantes. Por un lado, las flechas (a) indican pequeñas islas de vacantes, que en (b) o en (c) decrecen de tamaño y que en algunos casos, desaparecen. Del mismo modo, además de disminuir de tamaño, las islas pueden aumentar éste. El incremento de tamaño se produce alargándose en alguno de sus extremos según la dirección de la reconstrucción (ver zonas señaladas con círculos y designadas con la letra A). Otro de los fenómenos que se observan es la unión de islas de vacantes, para formar otras de mayor tamaño. Un ejemplo, se ve en la región indicada con la letra U. Ejemplos más complejos de unión de islas se muestran en la Figura 5.8.

en las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8 con la letra D, cuando se produce una disminución del tamaño de las islas y con la letra A, cuando las islas crecen. El incremento/reducción del área de la isla tiene lugar, de forma generalizada, en la dirección de la reconstrucción, es decir, la isla se alarga o se acorta en esta dirección. Los cambios de tamaño tienen lugar mayoritariamente en los extremos de las islas, cuyos bordes son perpendiculares a la reconstrucción. En alguna ocasión (ver A2 en Figura 5.7), crece la isla incrementando una línea de la reconstrucción pero siempre lo hace en la dirección paralela a la reconstrucción. Por tanto, el comportamiento es claramente anisótropo.

- **Unión de islas de vacantes.** Otro fenómeno significativo es la coalescencia de islas de vacantes. En la Figura 5.6 y señalada con la letra U puede verse la unión de dos islas de vacantes. Previamente a la unión suele producirse un acercamiento de las islas de vacantes. Las islas pueden unirse por sus extremos como en la Figura 5.6 o lateralmente, como en la Figura 5.8. Cuando la coalescencia tiene lugar de esta segunda manera, se producen cambios en la región de la unión para que su periferia tenga bordes más rectos.
- **Cambios de forma de las islas de vacantes.** Las islas de vacantes presentan

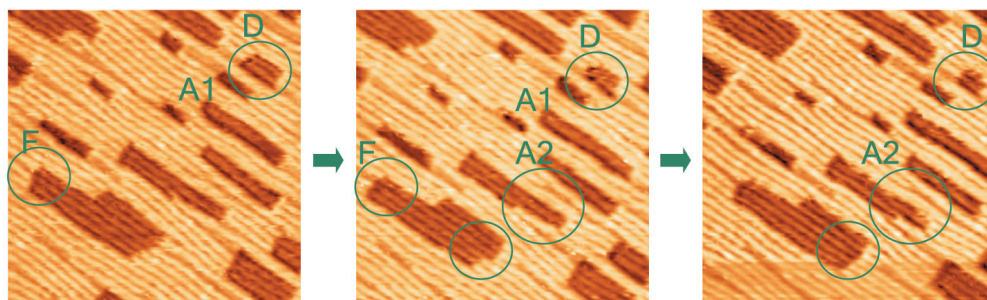


Figura 5.7: La disminución de tamaño de las islas no se produce únicamente en islas de tamaño inferior al nanómetro (como en la Figura 5.6). En la región remarcada con la letra D de estas imágenes ($45 \times 45 \text{ nm}^2$) se observa como decrece en su longitud una isla de tamaño mayor. Las islas de vacantes disminuyen y crecen de tamaño normalmente por sus extremos (como en D o en A1). En algunos casos también lo hacen creciendo una línea de la reconstrucción adicional (A2), pero siempre el aumento o disminución de tamaño se produce paralelamente a la dirección de la reconstrucción. Con frecuencia los bordes de las islas son modificados, aunque globalmente no esté claro que su tamaño se vea alterado. A estas modificaciones las denominamos cambios de forma (etiquetadas con la letra F). Se incluyen más ejemplos en la Figura 5.8.

cambios de forma en sus extremos perpendiculares a la reconstrucción, cuando estos no son de bordes rectos (ver Figuras 5.6 y 5.8). En estos cambios de forma más que crecer la isla o decrecer, hay alteraciones en su morfología de manera que los bordes de las islas tiendan a volverse más rectilíneos. Los cambios en los bordes de las islas paralelos a la reconstrucción son más infrecuentes. Esto se debe a que en esta dirección (dirección larga) las islas suelen tener bordes rectos. Cuando no es así, las modificaciones se producen con la finalidad de eliminar irregularidades y conseguir el paralelismo a la dirección de la reconstrucción.

La clasificación anterior, aunque cualitativa, permite obtener las siguientes conclusiones sobre los procesos de difusión de las islas de vacantes creadas por bombardeo iónico a temperatura ambiente (y observadas también a temperatura ambiente con STM):

1. La estructura de islas creada no es estable, y la superficie parece evolucionar en el sentido de reducir la longitud total de escalón de las islas.
2. Los cambios superficiales tienen lugar globalmente en toda el área observada

5.3. Dinámica de las islas de vacantes en bombardeos a dosis medias

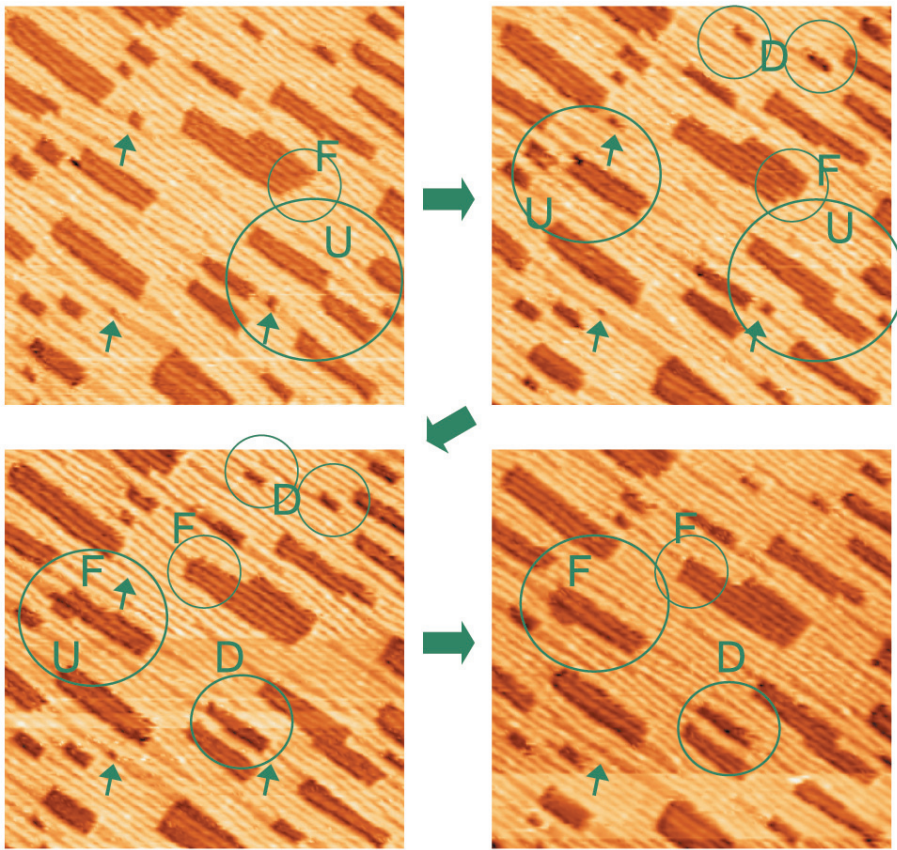


Figura 5.8: En estas imágenes ($62 \times 62 \text{ nm}^2$) se incluyen más ejemplos de uniones de islas, nombradas con la letra U. Como puede observarse, las uniones se pueden producir entre islas de diferentes tamaños y lateralmente, es decir, entre islas que no estaban localizadas originalmente a lo largo de las mismas líneas de la reconstrucción (como en la Figura 5.6). Estas uniones crean islas de vacantes de formas más complejas, que tienden a volverse más rectangulares. Otras modificaciones se pueden ver en la superficie bombardeada: cambios de forma (F) de las islas, disminución de tamaño de algunas islas de vacantes (D) o la desaparición de las islas de tamaño más pequeño (señaladas con flechas). Como puede comprobarse todos estos cambios se producen simultáneamente y en diferentes regiones de la superficie.

- y el efecto resultante es un menor número de islas de vacantes pero de mayor tamaño (por área considerada).
3. Uno de los procesos que tiene lugar es la desaparición de islas de tamaño muy pequeño, lo que parece debido a un mecanismo de *Ostwald ripening*⁸.
 4. La coalescencia de islas, a través de un acercamiento sucesivo, es el otro proceso que conduce a la reducción del número de islas y su aumento de tamaño. El desplazamiento no se produce simétricamente en dos dimensiones, por el contrario, es anisótropo según la dirección de la reconstrucción. La unión se efectúa desde los extremos de las islas.
 5. Un conjunto de procesos complejos, cambios de tamaño y forma, que parecen tener un comportamiento aleatorio aunque con una clara componente anisótropa. Las modificaciones tienen lugar paralelamente a la dirección de la reconstrucción. Las islas, de por sí rectangulares con su mayor longitud según la dirección de la reconstrucción, crecen o decrecen fundamentalmente en esta dirección.

Un análisis más cuantitativo se muestra en la Figura 5.9. Se ha incluido la evolución de las dimensiones (X,Y) de ocho islas de vacantes y de su área con el tiempo. Se han seleccionado islas de diferentes tamaños, como puede verse en la Figura 5.9(c). Las islas más pequeñas tienden a desaparecer (ver isla 7) o a mantenerse en el mismo tamaño (al igual que las islas de tamaños intermedios). En cambio las islas más grandes, tienden a crecer globalmente aunque experimenten fluctuaciones en su área. Los cambios más bruscos suelen producirse cuando las islas se unen, fenómeno que se ha producido en la isla 3. Con una flecha se ha indicado el instante en el que se unen dos islas para formar otra más grande y rectangular. En las Figuras 5.9(a) y (b) se observa como la dimensión Y (perpendicular a la dirección de la reconstrucción) varía menos con el tiempo que la dimensión X (paralela a la reconstrucción), de acuerdo con el comportamiento anisótropo que se observa en las imágenes túnel. Esta diferencia es más acusada si se tiene en cuenta la incertidumbre en la medida de las dimensiones de las islas, indicada con barras de error. Puede verse, como las modificaciones en Y son realmente pequeñas y en muchos casos están incluidas dentro de la incertidumbre en la medida. Por el contrario, los cambios de tamaño en la dirección X son muy superiores (hay que tener en cuenta también

⁸Es un proceso por el cual las islas (o gotas), en 3D o 2D, de mayor tamaño crecen a expensas de las más pequeñas. Éstas se disuelven debido a su mayor energía de línea. Las leyes que regulan este proceso son universales y no dependen de detalles concretos del sistema a estudio. La disminución del área A de la isla, sigue una ley de potencias de la forma $A \propto \tau^{2\beta}$. τ es el tiempo y β un exponente que depende del mecanismo de decrecimiento concreto.

5.3. Dinámica de las islas de vacantes en bombardeos a dosis medias

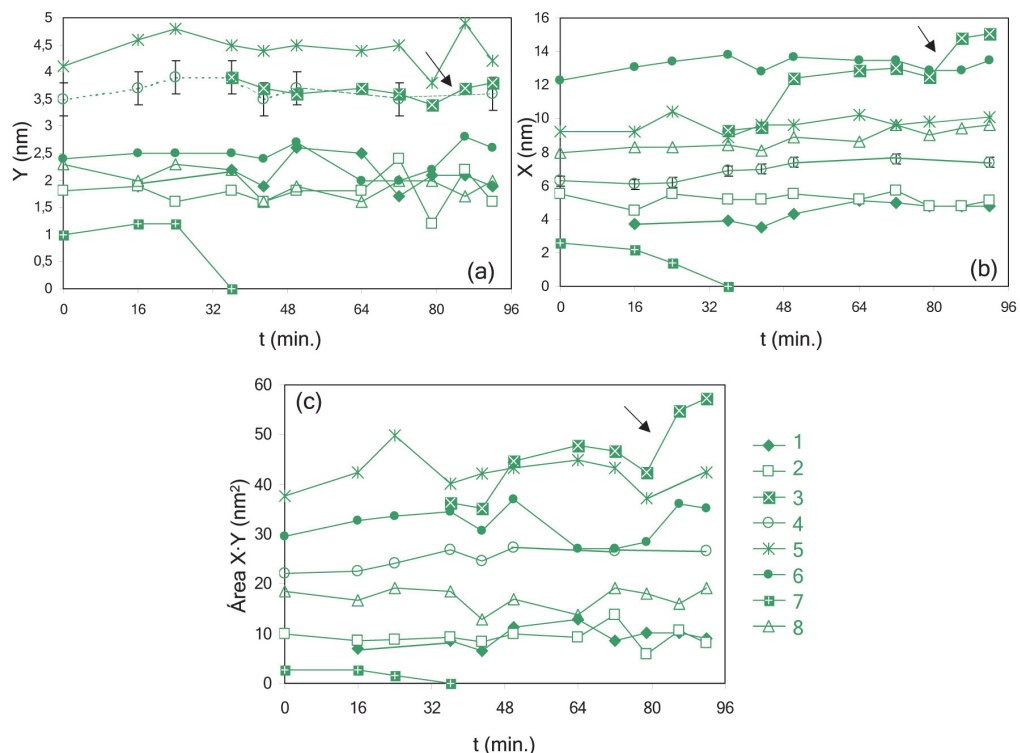


Figura 5.9: Evolución temporal de las dimensiones (X,Y) y el área (X·Y) de ocho islas de vacantes rectangulares de diferentes tamaños. Puede observarse como la dimensión Y (perpendicular a la reconstrucción) experimenta menos cambios que la dimensión X (paralela a la reconstrucción), máxime si se tienen en cuenta las barras de error de la incertidumbre en la medida de Y (sólo se han incluido en la isla 4 para simplificar la gráfica). Los cambios en la dirección X son más significativos, observando un claro aumento en las islas más grandes. En (c) se ha representado la evolución del área de las islas. Las islas más pequeñas (como 7) desaparecen, las de tamaño intermedio fluctúan en su área pero globalmente la mantienen y las islas más grandes crecen. Los incrementos mayores en el área se producen cuando se unen dos islas para formar otra mayor, circunstancia que ha tenido lugar en la isla 3 (y que aparece señalado con una flecha).

la escala del eje vertical en cada caso). Los crecimientos en esta dirección más significativos tienen lugar en las islas más grandes, mientras que las más pequeñas tienden a mantenerse estables o a desaparecer.

Uno de los aspectos que hay que considerar es la posible influencia de la punta en los movimientos y alteraciones de las islas de vacantes. Las condiciones de medida túnel se seleccionaron con la finalidad de minimizar dicho efecto. Sin embargo, se hicieron algunas pruebas para comprobar si estos desplazamientos eran espontáneos o inducidos por el barrido de la punta.

Análisis de la influencia de la punta en la difusión de las islas de vacantes

Para un mismo área de barrido y condiciones de medida idénticas, se adquirieron imágenes de igual duración temporal, por ejemplo $\Delta t \simeq 8$ minutos⁹. Para observar la influencia de la punta, se analizan diferentes tiempos de espera en los que la punta no recorre el área a estudio. Posteriormente, y tras adquirir la imagen en el mismo Δt , se contabilizan los cambios¹⁰ experimentados por las islas. Los resultados de tales pruebas se muestran en la Figura 5.10. Entre dos imágenes entre las que han transcurrido 8 minutos (tiempo en que se ha estado barriendo la superficie con la punta del STM) se contabilizan 8 cambios. Si entre las dos imágenes, además de los 8 minutos se esperan 3 minutos sin barrer, se observan 12 cambios, y así sucesivamente. Finalmente, si el tiempo transcurrido entre las dos imágenes es de 96 minutos, 88 minutos de espera y 8 minutos de adquisición, el número total de cambios experimentado es de solamente 26. Como puede apreciarse no hay un incremento directamente proporcional entre el número de cambios contabilizados y el tiempo transcurrido. Conforme crece el tiempo de espera tienden a producirse cambios a menor ritmo. Sin embargo, el crecimiento observado permite rechazar la posibilidad de que sea la punta la única responsable, puesto que si fuera así, el número de cambios sería siempre muy similar.

De este modo, se pueden obtener dos conclusiones fundamentalmente:

- El barrido de la punta no puede ser el responsable de los cambios observados. A intervalos de $\Delta t \simeq 8$ min. entre imágenes consecutivas se obtiene siempre un

⁹También se adquirieron imágenes a diferentes intervalos temporales Δt , obteniéndose que el número de cambios observados aumentaba con el tiempo: para $\Delta t \simeq 5$ min., se observaban ~ 4 modificaciones, $\Delta t \simeq 8$ min., ~ 8 y para $\Delta t \simeq 9$ min., ~ 10 cambios. Este resultado podría tener dos explicaciones: una, que parece lógica, es el aumento de eventos de difusión con el tiempo y que no tendría que ver con influencias de la punta; y otra, que sería indicativa de dicha influencia, ya que al disminuir la velocidad de barrido la punta está más tiempo sobre cada punto y puede inducir más cambios.

¹⁰Por cambios se entiende cualquiera de las modificaciones clasificadas anteriormente (uniones, cambios de tamaño, etc.). Se consideran únicamente, cambios apreciables, es decir, superiores en las dimensiones a 0.5 nm (que descarten incertidumbres en las medidas).

5.3. Dinámica de las islas de vacantes en bombardeos a dosis medias

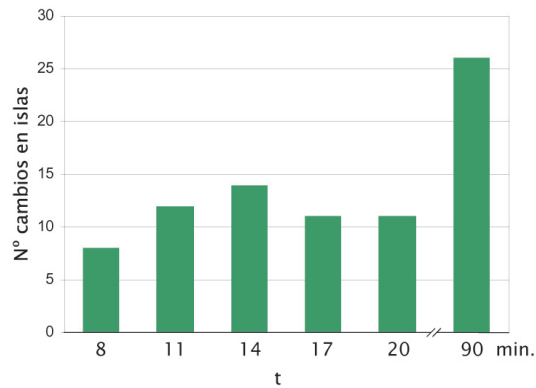


Figura 5.10: Estadística de cambios (según la clasificación explicada en el texto) observados en las islas de vacantes con el tiempo. Se compara una imagen túnel inicial con otra final, entre las que ha transcurrido un tiempo total que se indica en el eje horizontal. En todos los casos, las imágenes se han adquirido en las mismas condiciones, en un área de $70 \times 70 \text{ nm}^2$ y con una misma duración temporal de aproximadamente 8 minutos. La diferencia entre los diferentes casos es el tiempo de espera considerado, durante el cual la punta no ha estado recorriendo el área de la muestra, cuya evolución queremos analizar. De la gráfica se puede deducir que la punta túnel no puede ser la única responsable de los cambios observados en las islas de vacantes. El número de cambios observado, con cualquier tiempo de espera y especialmente tras 90 minutos, es siempre superior a los cambios tras un intervalo de 8 minutos (correspondiente al tiempo de adquisición de todas las imágenes). Por otro lado, el incremento en los cambios no es directamente proporcional al tiempo transcurrido, es decir, conforme aumenta éste, los cambios parecen producirse a menor ritmo. Esto podría indicar que la punta favorecería modificaciones en las islas (para más explicaciones ver texto).

total de $\simeq 8$ cambios, muy diferentes, por ejemplo, de los $\simeq 26$ cambios, valor registrado tras una imagen adquirida en $\Delta t \simeq 8 \text{ min.}$ pero con un tiempo de espera previo de aproximadamente 88 minutos¹¹.

- No se puede descartar un efecto de la punta, dada la diferencia de cambios observada: $\simeq 26$ cambios con únicamente una imagen adquirida, frente a 82 ± 4 si se adquieren imágenes cada ~ 8 minutos durante aproximadamente un total de 96 minutos. Aún así, hay que tener en cuenta que tras la hora y media, contabilizamos un número de cambios que puede ser bastante inferior a los que realmente se han producido. Esto se debe a que, comparamos de alguna forma

¹¹Durante ese tiempo la punta se encontraba barriendo otra región alejada del área a estudio. No se salió y entró de túnel para intentar modificar lo menos posible el ápice de la punta túnel.

un estado inicial y final, pero omitimos pequeños cambios intermedios. Así, por ejemplo, una isla antes de desaparecer suele ir decreciendo de tamaño en imágenes consecutivas. Esta serie de cambios no ha podido ser contabilizada y de igual manera para el resto de la clasificación anterior (uniones, movimiento de islas, etc.).

Mecanismos y modelos de difusión

Otro aspecto fundamental es intentar obtener información de los procesos atómicos, a partir de la difusión de las islas. En este sentido se ha dedicado mucho esfuerzo investigador, tanto experimental [10]- [17] como teórico [18]- [20], para intentar entender la difusión de islas pequeñas (desde algunos pocos átomos a miles) en términos de leyes de escalado simples. Así, el coeficiente de difusión D de una isla dependería de su longitud L por una ley del tipo $D \propto L^{-\alpha}$. El coeficiente α adquiere un valor diferente según el mecanismo de transporte de masa: $\alpha=1$, correspondería a un movimiento de la isla por evaporación-condensación, intercambiando aleatoriamente átomos con el entorno (como un gas 2D o 3D); $\alpha=2$, si estos eventos de evaporación-condensación están correlacionados y limitados por la difusión en la terraza y $\alpha=3$, si la isla se mueve como consecuencia de la difusión de átomos a lo largo de su periferia. Sin embargo, hay resultados experimentales [10], [13] que no encajan en esta clasificación de coeficientes α enteros, y tampoco según algunos cálculos teóricos [19], [20].

Por otra parte, los mecanismos de difusión parecen depender tanto de la orientación de la superficie como de su isotropía. Los movimientos de islas de vacantes y adátomos se han centrado fundamentalmente en superficies isótropas de Ag y Cu [10]- [13]. En las superficies fcc(100) y fcc(111), la barrera de energía para la difusión en la periferia es sustancialmente menor que para la difusión en la terraza [15]. En cambio, en la superficie anisótropa Ag(110), para las islas de vacantes, energéticamente es favorable la difusión en la terraza a temperaturas entre 175 K y 215 K [16]. Además, en esta superficie anisótropa el coeficiente es entero $\alpha=2$, mientras que no es así en las superficies isótropas de Ag y Cu con difusión periférica [10], [13]. La explicación de un coeficiente no entero para la difusión periférica parece encontrarse en la influencia de los defectos en este tipo de difusión (por ejemplo, kinks) y en la dificultad para extraer átomos de los bordes de los escalones con direcciones compactas [20]. Sin embargo, los procesos difusivos en las superficies anisótropas pueden ser más complejos. En Ag(110) se ha encontrado que las islas de adátomos en el rango de 155-175 K presentan un decrecimiento prácticamente unidimensional (1D), contrario a las teorías habituales de *Ostwald ripening* [17]. En estas islas anisótropas, su longitud decrece, mientras que su anchura permanece prácticamente constante.

5.4. Exposición a gases de la superficie bombardeada

En nuestro caso, y como ya se observó en el crecimiento de islas de adátomos en Au(001) [21], la reconstrucción ejerce una influencia decisiva. El comportamiento difusivo es claramente anisótropo y comparte similitudes con [17]. De este modo, los procesos difusivos que experimentan las islas de vacantes en Au(001) no parecen poder explicarse de forma simple por una difusión periférica similar a otras superficies fcc(100) isótropas. Para una comprensión atomística de estos mecanismos de difusión en Au(001) es preciso la inclusión de simulaciones de Montecarlo y de dinámica molecular. De hecho, en [3], mediante simulaciones de dinámica molecular se observó para Au(001), la difusión anisótropa de vacantes en la dirección de la reconstrucción y procesos de carácter cooperativo, en los que las vacantes individuales se deslocalizan o se combinan para formar dipolos de dislocación. Procesos de este tipo podrían estar en el origen de la formación, desaparición y dinámica de estructuras más complejas, como las islas de vacantes.

5.4. Exposición a gases de la superficie bombardeada

Como ya comentamos en el Capítulo 4 (sección 4.4), recientemente se ha despertado un gran interés en las propiedades catalíticas del Au, sobre todo en pequeños aglomerados. Por otro lado, los defectos por sí mismos parecen ejercer una influencia en la reactividad catalítica de las superficies. El proceso de disociación de NO en Ru(0001) tiene lugar preferentemente en un tipo de escalones superficiales, con sitios de baja coordinación [22] y [23], que apoya la idea original de Taylor [24]. En 1925 Taylor introdujo el concepto de los *centros activos* en las superficies, lugares con átomos infracoordinados donde se producirían las reacciones químicas. Este ejemplo no es único, y así en superficies escalonadas de Pt se ha observado la adsorción preferente de O₂ en los escalones [25]. Por otro lado, la adsorción de CO en Pt(110)-(1×2), en un rango de coberturas intermedio, provoca el aumento de la rugosidad superficial, con la aparición de una gran cantidad de escalones [26]. La adsorción de CO induce la formación de estos escalones. Por otra parte, y para el caso concreto de los monocristales de Au, se ha observado la aparición de un pico de adsorción adicional de CO en Au(110)-(1×2) a ~190 K, cuando se bombardeaba la superficie con iones de Ne⁺ a 28 K [27]. Todos estos resultados constituyen una motivación suficiente para exponer la superficie bombardeada de Au(001) a CO y O₂ y estudiar si muestra un comportamiento reactivo en torno a los defectos creados por bombardeo.

Los experimentos de adsorción sobre la superficie bombardeada de Au(001), realizados en nuestro laboratorio, se han llevado a cabo a temperatura ambiente ($T \simeq 300$

Exposición a CO y O₂ de la superficie bombardeada de Au(001)

K), introduciendo en la cámara de UHV una presión parcial del gas correspondiente y registrando la presión con el medidor de ionización (*gauge*), de forma equivalente a los descritos en el Capítulo 4. Se realizaron diferentes pruebas de exposición de hasta 300 L, no observándose mediante STM ningún cambio en la superficie bombardeada, ni en el rango de dosis bajas (donde se observaban las dislocaciones individuales y las depresiones) ni el rango de dosis medias (con islas de vacantes). No había moléculas adsorbidas sobre la superficie y la dinámica en las islas de vacantes parecía la misma que la referida en la sección 5.3. Se comprobó adicionalmente con LEED y Auger que no se había adsorbido CO u O₂ sobre la superficie bombardeada, en el límite de detección de ambas técnicas.

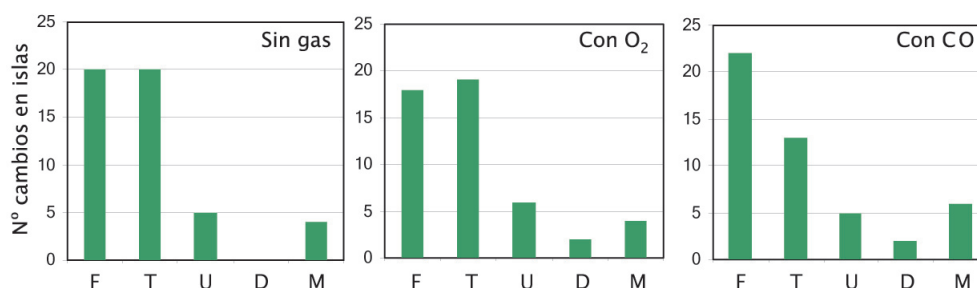


Figura 5.11: Las tres gráficas muestran el promedio de cambios en las islas de vacantes que se han producido en un total de aproximadamente 50 minutos, durante los cuales se han adquirido imágenes a intervalos de 7 minutos y contabilizado las modificaciones observadas en áreas de $70 \times 70 \text{ nm}^2$. El número total de cambios experimentados sin exponer la superficie a ningún gas es 49 ± 2 , tras la exposición a O₂, 49 ± 3 y a CO, 48 ± 6 . De estos datos se deduce que la exposición a CO y O₂ a $T \simeq 295 \text{ K}$ no modifica los procesos de difusión que tienen lugar en esta superficie (además de no detectarse moléculas adsorbidas). Los cambios aparecen separados por clases: F, cambios de forma; T, cambios de tamaño; U, uniones de islas; D, desaparición de islas y M, movimientos de islas. No parece observarse una diferencia significativa entre las distintas distribuciones. En todos los casos, los cambios más numerosos son los de forma y tamaño. Estos dos tipos de cambios presentan más variabilidad, pero hay que considerar, al margen de las condiciones experimentales, que distinguir la diferencia entre los dos tipos de cambios es a veces difícil. Para más detalles, leer texto y notas a pie de página.

Sin embargo, la exposición a gases puede tener otros efectos, distintos de los mencionados anteriormente, sobre la superficie de metales. Por ejemplo, la exposición de Cr(100) a oxígeno induce la formación de vacantes de cromo (un 17% en la primera monocapa) [28]. Por tanto, hemos analizado si la exposición a CO y O₂

5.5. Conclusiones parciales

podía modificar de algún modo la difusión de las islas de vacantes. Para llevar a cabo este análisis, hemos estudiado la dinámica de las islas de vacantes sin exposición a gases, tras haber expuesto a CO y tras exponer a O₂. Se ha registrado la evolución temporal de las islas durante aproximadamente 50 mins en cada uno de los tres casos. Las condiciones de medida túnel fueron las mismas, mismas áreas de medida (70×70 nm²) y se adquirían imágenes sucesivas a intervalos temporales de aproximadamente 7 mins en los tres experimentos. Los resultados que se obtuvieron fueron que el número total de cambios experimentados¹² por la superficie bombardeada fue 49±2. Tras la exposición a CO, 48±6 y a O₂ 49±3¹³. Además, y como muestra la Figura 5.11, la estadística con los diferentes tipos de modificaciones superficiales, no presenta una distribución con cambios significativa entre los diferentes experimentos¹⁴.

De todo lo anterior, se puede concluir que en la superficie bombardeada de Au(001) a temperatura ambiente (en el rango de dosis descrito antes) y expuesta a presiones inferiores a 10⁻⁶ Torr de CO y O₂, no se adsorben ninguno de estos gases. Tampoco, parece producirse ninguna modificación en los procesos de difusión observados en las islas de vacantes.

5.5. Conclusiones parciales

Hemos analizado en qué medida las condiciones de adquisición túnel pueden inducir cambios en la morfología de la superficie bombardeada de Au(001). Hemos constatado que el barrido de la superficie bombardeada a tensiones túnel cercanas o superiores al voltio, consigue reducir significativamente los defectos superficiales generados por el bombardeo iónico. Además, hemos estudiado la evolución, acelerada por efecto de la punta túnel, de los dominios perpendiculares y las zonas no reconstruidas. Hemos comprobado la importancia de los escalones perpendiculares en la existencia de los dominios perpendiculares. Hemos conseguido explicar el proceso de desaparición de estos dominios perpendiculares y de las regiones no reconstruidas asociadas a ellos. Cuando se reduce la longitud de los escalones perpendiculares,

¹²Los cambios observados en las islas de vacantes se han clasificado según los criterios del apartado 5.3, es decir, cambios de forma y tamaño de las islas, coalescencia de las islas, movimiento y desaparición de las mismas. Información detallada de los resultados obtenidos se muestra en la Figura 5.11.

¹³Los dos últimos datos se han tomado de la superficie expuesta a valores cercanos a los 300 L de CO u O₂.

¹⁴Los experimentos están realizados en días diferentes, con la superficie bombardeada en aproximadamente las mismas condiciones y el área observada seleccionada al azar. Dadas las circunstancias experimentales, la variabilidad en los resultados es muy pequeña.

ya no son favorables energéticamente los dominios perpendiculares y se produce su eliminación desde los mismos escalones perpendiculares. Durante este proceso se forman temporalmente zonas no reconstruidas, para terminar reconstruyéndose la superficie en la dirección dominante. Dicha reconstrucción se forma progresivamente desde los escalones perpendiculares y en hileras, de manera anisótropa.

Del mismo modo que a dosis de bombardeo de $\sim 1 \text{ ML}^+$ (donde los dominios perpendiculares y las regiones sin reconstruir no son estables), hemos comprobado que la estructura de islas de vacantes obtenida a dosis de $\sim 0.3 \text{ ML}^+$ tampoco lo es. Aún seleccionando las condiciones de medida túnel que minimizan la influencia de la punta túnel, hemos confirmado que la superficie generada evoluciona con el tiempo y que las islas de vacantes presentan una dinámica compleja. Dicha dinámica está caracterizada por la desaparición de las islas de vacantes de tamaño muy pequeño (proceso de Ostwald ripening) y por la tendencia a formar islas de mayor tamaño (por coalescencia de otras islas o alteraciones de tamaño).

A su vez, hemos determinado una característica esencial de los procesos difusivos observados en las islas de vacantes formadas por bombardeo: su carácter anisótropo. Los desplazamientos de las islas y su crecimiento o decrecimiento tienen lugar muy predominantemente a lo largo de la dirección de la reconstrucción.

Todos estos resultados nos han permitido establecer una distinción clara entre los defectos generados por bombardeo iónico y nanoindentación. Los primeros, se caracterizan por su evolución temporal y por estar influidos, tanto en su formación como en su dinámica por la reconstrucción superficial. Los segundos, en cambio, son muy estables y, ni en su formación ni posterior deslizamiento, parece ejercer alguna función la reconstrucción. La evolución que se observa en las estructuras de defectos generadas por bombardeo iónico, está en correspondencia con otras estructuras a escala nanométrica formadas por nucleación o crecimiento, que también son metaestables. Conocer y comprender estos mecanismos es importante, especialmente si se quieren fabricar nanoestructuras.

Finalmente, y al igual que en la superficie indentada de Au(001), no hemos observado la adsorción de CO ni O₂ - a temperatura ambiente y en un intervalo de presiones inferiores a 10^{-6} Torr - en la superficie de Au(001) bombardeada (en un rango de dosis $0.05 < \Psi < 1 \text{ ML}^+$). También, se puede descartar que la exposición a gases influya en los procesos difusivos de las islas de vacantes.

Bibliografía

- [1] M.A. González, J. de la Figuera, O. Rodríguez de la Fuente y J.M. Rojo, Surf. Sci., **429**, L486 (1999).
- [2] O. Rodríguez de la Fuente, M.A. González y J.M. Rojo, Surf. Sci., **454**, 16 (2000).
- [3] O. Rodríguez de la Fuente, M.A. González y J.M. Rojo, Phys. Rev. B, **63**, 085420 (2001).
- [4] J. Méndez, J. Gómez-Herrero, J.I. Pascual, J.J. Sáenz, J.M. Soler y A. Baró, J. Vac. Sci. Tech. B, **14**, 1145 (1996).
- [5] J. Méndez, J. Gómez-Herrero, J.I. Pascual y A. Baró, Appl. Phys. A, **66**, 767 (1998).
- [6] J. Buisset, H.P. Rust, E.K. Schweizer, L. Cramer y A.M. Bradshaw, J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, 1117 (1996).
- [7] O. Rodríguez de la Fuente, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [8] A. Borg, A.M. Hilmen y E. Bergene, Surf. Sci., **306**, 10 (1994).
- [9] P. van Beurden, S.B. Bunnik, G.J. Kramer y A. Borg, Phys. Rev. Lett., **90**, 066106 (2003).

-
- [10] W.W. Pai, A.K. Swan, Z. Zhang y J.F. Wendelken, Phys. Rev. Lett., **79**, 3210 (1997).
- [11] J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal y R. Miranda, Solid State Commun., **89**, 815 (1994).
- [12] J.B. Hannon, C. Klünker, M. Giesen, H. Ibach, N. C. Bartelt y J.C. Hamilton, Phys. Rev. B, **79**, 2506 (1997).
- [13] J.M. Wen, S.L. Chang, J.W. Burnett, J.W. Evans y P.A. Thiel, Phys. Rev. Lett., **73**, 2591 (1994); J.M. Wen, J.W. Evans, M.C. Bartelt, J.W. Burnett y P.A. Thiel, Phys. Rev. Lett., **76**, 652 (1996); A.M. Cadilhe, C.R. Stoldt, C.J. Jenks, P.A. Thiel y J.W. Evans, Phys. Rev. B, **61**, 4910 (2000).
- [14] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B. Poelsema y G. Comsa, Phys. Rev. Lett., **74**, 2058 (1995).
- [15] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, E. Lægsgaard, F. Besenbacher y G. Comsa, Phys. Rev. Lett., **80**, 556 (1998).
- [16] K. Morgenstern, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett., **86**, 5739 (2001).
- [17] K. Morgenstern, E. Lægsgaard, I. Stensgaard y F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett., **83**, 1613 (1999).
- [18] C.D. Van Siclen, Phys. Rev. Lett., **75**, 1574 (1995); S.V. Khare, N.C. Bartelt y T.L. Einstein, Phys. Rev. Lett., **75**, 2148 (1995); S.V. Khare y T.L. Einstein, Phys. Rev. B., **57**, 4782 (1998) J.M. Soler, Phys. Rev. B, **53**, R10540 (1996).
- [19] A.F. Voter, Phys. Rev. B, **34**, 6819 (1986); D.S. Scholl y R.T. Skodje, Phys. Rev. Lett., **75**, 3158 (1995); J. Heinonen, I. Koponen, J. Merikoski y T. Ala-Nissila, Phys. Rev. Lett., **82**, 2733 (1999).
- [20] A. Bogicevic, S. Liu, J. Jacobsen, B. Lundqvist y H. Metiu, Phys. Rev. B., **57**, R9459 (1998); G. Mills, T.R. Mattsson, L. Mollnitz y H. Metiu, J. Chem. Phys., **111**, 8639 (1999).
- [21] S. Günther, E. Kopatzki, M.C. Bartelt, J.W. Evans y R.J. Behm, Phys. Rev. Lett., **73**, 553 (1994).
- [22] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost y G. Ertl, Science, **273**, 1688 (1996).

Bibliografía

- [23] B. Hammer, Phys. Rev. Lett., **18**, 3681 (1999).
- [24] H.S. Taylor, Proc. R. Soc. London Ser. A, **108**, 105 (1925).
- [25] P. Gambardella, Ž. Šljivančanin, B. Hammer, M. Blanc, K. Kuhnke y K. Kern, Phys. Rev. Lett., **87**, 056103 (2001).
- [26] P. Thostrup, E. Christoffersen, H.T. Lorensen, K.W. Jacobsen, F. Besenbacher y J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett., **87**, 126102 (2001).
- [27] J.M. Gottfried, K.J. Schmidt, S.L.M. Schroeder y K. Christmann, Surf. Sci., **536**, 206 (2003).
- [28] M. Schmid, G. Leonardelli, M. Sporn, E. Platzgummer, M. Pinczolics y P. Varga, Phys. Rev. Lett., **82**, 355 (1999).

CAPÍTULO 6

Mecanismos de plasticidad en torno a nanoindentaciones

El procedimiento experimental de generación controlada de defectos mediante STM, descrito en el Capítulo 3, brinda la posibilidad de estudiar los fenómenos de plasticidad en sus fases más iniciales. En este capítulo estimamos el límite elástico efectivo en la superficie de Au a partir de medidas experimentales de nanoindentación empleando el modelo de contacto de Hertz. Mostramos también resultados experimentales realizados con AFM que nos aportan una información complementaria de estos procesos de deformación. Presentamos evidencias de un comportamiento mecánico diferente de la superficie frente al volumen. Finalmente, analizamos con detalle el contacto entre la punta del microscopio túnel y la superficie del Au(001) para profundizar en los mecanismos de formación de huellas en la superficie como resultado de las nanoindentaciones.

6.1. Introducción

Como se ha visto en el Capítulo 1, no se ha podido afrontar el estudio de las propiedades mecánicas de las superficies a escalas nanométricas hasta la aparición de los microscopios de proximidad y de nanoindentadores. Estos equipos permiten tanto la realización de indentaciones muy ligeras (de unos pocos nanómetros de profundidad mediante la aplicación de fuerzas en el rango de μN) como su observación directa. De los experimentos de nanoindentación en superficies metálicas [1] - [12], se pueden constatar diferencias en el comportamiento mecánico de los materiales a escala nanométrica respecto a escalas microscópicas. Los fenómenos plásticos se manifiestan mediante discontinuidades en las curvas de fuerza-desplazamiento (ver Figura 1.2) que no tienen lugar en la plasticidad estudiada por microindentación. Por otra parte, aunque en la región elástica las curvas son ajustables a modelos de contacto continuos como el modelo de Hertz, el valor de tensión para el cual comienza la plasticidad (primer salto en la curva experimental) es muy superior a los habituales en volumen. A estas escalas nanométricas los metales resultan ser más resistentes a la deformación plástica.

Desde un punto de vista cualitativo estos resultados parecen corroborarse por diferentes autores, pero todavía hay muchas cuestiones pendientes sobre los mecanismos de deformación que tienen lugar en las nanoindentaciones. Específicamente, los saltos observados en las curvas parecen estar asociados con la nucleación de defectos, seguramente dislocaciones. Pero no se conoce bien cómo tiene lugar su nucleación, cómo se produce su movimiento o cómo nuclean los defectos bajo el indentador.

En este sentido, y con la finalidad de ahondar en la comprensión de los distintos procesos de deformación, distintos autores han llevado a cabo simulaciones en combinación con los experimentos [1], [9] - [12] o paralelamente a ellos [13] - [19]. Los diferentes métodos de simulación¹ consiguen en determinadas condiciones (no equivalentes muchas veces entre sí) reproducir cualitativamente las curvas fuerza-desplazamiento experimentales. Sin embargo, ya sea debido al coste computacional (que limita el estudio a sistemas pequeños) o a las propias limitaciones del modelo, no se ha realizado aún un análisis detallado de los procesos de formación de lazos de dislocación bajo la superficie en contacto con el indentador. Por ejemplo, no se ha aclarado si el proceso inicial de formación de lazos de dislocación continúa al aumentar las tensiones por encima del límite elástico o si, por el contrario, los lazos creados en las fases iniciales son fuentes de nuevas dislocaciones. Por otra parte, la

¹Información más detallada a este respecto puede verse en la sección 1.1.2.

6.2. Nanoindentación de Au(001) por STM

influencia de defectos preexistentes como escalones² y fronteras de grano también ha sido objeto de estudio aunque con resultados contradictorios [18], [19].

Por tanto podemos concluir que, aunque se ha realizado un considerable esfuerzo - tanto experimental como teórico - para estudiar las propiedades mecánicas de las superficies mediante nanoindentación, los mecanismos por los cuales las dislocaciones resultantes son emitidas, los parámetros que las caracterizan y su relación individual con los saltos/discontinuidades en las curvas fuerza-desplazamiento, todavía se desconocen.

A continuación, vamos a mostrar resultados con STM y AFM obtenidos en el curso de la presente tesis, que aportan nuevos datos sobre los estadios iniciales de la plasticidad en la superficie de Au. Dichos estudios son complementarios. Aunque con el microscopio de efecto túnel no se registran las fuerzas aplicadas durante el proceso de nanoindentación (y por tanto, no puede llevarse a cabo una correlación directa entre los saltos observados en las curvas de penetración y las huellas con los defectos asociados), se obtienen imágenes de gran resolución que permiten visualizar las configuraciones de dislocación y establecer una correspondencia entre estos defectos y las propiedades mecánicas. Por contra, con el AFM se puede obtener una medida directa de la carga aplicada en cada instante, al mismo tiempo que una imagen del área indentada, aunque de inferior resolución. Combinando ambas técnicas se pueden relacionar las discontinuidades de las curvas fuerza-desplazamiento con la caracterización de las primeras configuraciones de dislocación que aparecen en torno a la huella de la nanoindentación.

*Estudios de
nanoindentación
con STM y
AFM*

6.2. Nanoindentación de Au(001) por STM

La técnica de nanoindentación desarrollada a lo largo de este trabajo permite realizar nanoindentaciones de pequeño tamaño (ver Figuras 6.1 y 6.2) con la punta del STM. Aunque esta técnica no permite registrar directamente la fuerza, en contraposición, posibilita seleccionar con precisión el punto donde va a realizarse la nanoindentación, y obtener una imagen de resolución superior a las demás técnicas de nanoindentación. Como ejemplo de esta resolución tenemos la imagen túnel de la Figura 6.2. Puede observarse con claridad la huella, dos pequeñas terrazas (perfil A) surgidas como resultado de la nanoindentación y la reconstrucción superficial en éstas. El perfil muestra su pequeño tamaño y su escasa profundidad (0.6 nm). Además pueden distinguirse dos escalones monoatómicos dentro de la huella (perfil B).

²Este tema ha sido tratado en el Capítulo 4, sección 4.3.

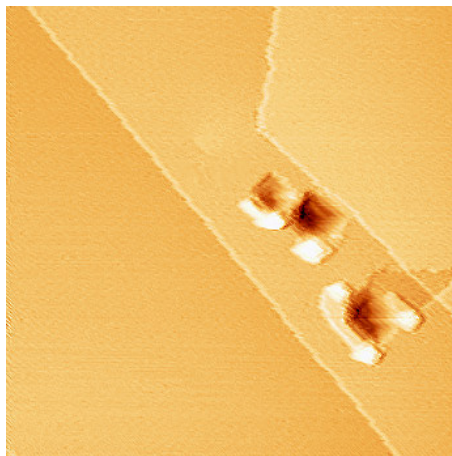


Figura 6.1: Nanoindentaciones de pequeño tamaño realizadas con la punta del STM. Las dimensiones y profundidades de las huellas se encuentran en la Tabla 6.1 como nanoindentaciones 3, 5 y 6. Se puede controlar la posición donde se realiza la nanoindentación, así como el tamaño y la profundidad de la misma para que sea realmente pequeña. Al aumentar ligeramente el tamaño de la nanoindentación pueden empezar a crearse defectos a su alrededor. En este caso, surge una pequeña terraza que se cierra cruzando un escalón monoatómico. Imagen de tamaño $200 \times 200 \text{ nm}^2$.

6.2.1. Validez del modelo de contacto de Hertz

En este epígrafe vamos a demostrar que las medidas de las dimensiones realizadas sobre las huellas de las nanoindentaciones permiten verificar que dichas nanoindentaciones pueden describirse mediante el modelo de Hertz.

El modelo de contacto de Hertz³ establece una relación lineal entre la penetración δ y el área de contacto A entre un cuerpo esférico y una superficie plana. En efecto, empleando la ecuación A.20

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (6.1)$$

donde la semianchura a se relaciona con el área de contacto por,

$$a = \left(\frac{A}{\pi} \right)^{1/2} \quad (6.2)$$

³Este modelo está tratado en el Apéndice A.

6.2. Nanoindentación de Au(001) por STM

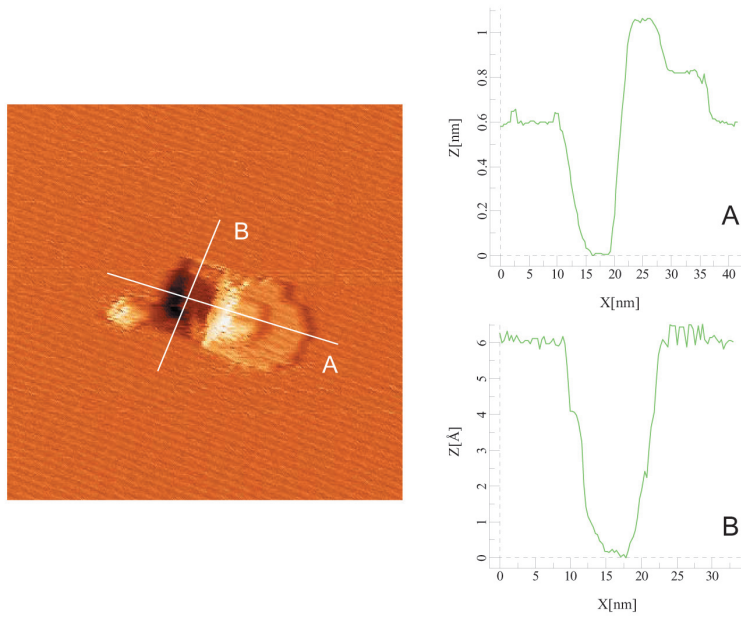


Figura 6.2: (a) La resolución de la imagen túnel ($65 \times 65 \text{ nm}^2$) permite apreciar con claridad la huella de la nanoindentación, dos pequeñas terrazas de altura monoatómica y la reconstrucción superficial. Los perfiles de la huella de la indentación muestran su pequeño tamaño y escasa profundidad (0.6 nm). Esta imagen corresponde a la nanoindentación 2 de la Tabla 6.1. Pueden distinguirse incluso dos escalones monoatómicos dentro de la huella (perfil B).

y sustituyendo en la primera ecuación, obtenemos la siguiente relación funcional:

$$\delta = \frac{A}{\pi R} \quad (6.3)$$

donde R es el radio del cuerpo esférico o radio del indentador. La penetración δ está relacionada con la profundidad de la indentación en la superficie plana d mediante la ecuación A.24⁴

$$d = \frac{\delta}{1 + \frac{1}{\kappa}} \quad (6.4)$$

⁴La constante κ se determina mediante la ecuación A.23 sustituyendo los valores de los módulos de Poisson y de Young del W (material de la punta) y del Au.

Tabla 6.1: Tabla nanoindentaciones de dimensiones pequeñas en Au(001) con STM

Nanoindentación	Ancho L_1 ± 1 (nm)	Largo L_2 ± 1 (nm)	Área huella A ± 1 (nm ²)	Profundidad h ± 1 (nm)
1	9	15	135	0.6
2	12	13	156	0.6
3	15	13	195	0.8
4	20	14	280	1.1
5	22	17	374	1.2
6	24	17	408	1.4

Para verificar que se cumple la relación 6.3 seleccionamos de entre la colección de nanoindentaciones, aquellas más pequeñas y en las que se pueda medir con más precisión tanto sus áreas⁵ como profundidades. Los resultados se muestran en la Tabla 6.1⁶.

Considerando la profundidad de la indentación d como la profundidad medida de la huella h (a partir del perfil de profundidades), el área de contacto A , como el área de la huella y usando A.24, hemos efectuado la representación gráfica de la Figura 6.3. Realizando un ajuste lineal⁷ de la penetración δ frente al área de las huellas A obtenemos una pendiente $(4.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ nm. El radio R del indentador (punta del STM) que se obtiene a partir de la pendiente de esta recta es 72 ± 10 nm. En el Capítulo 2, sección 2.2.1 y Figura 2.3 se ve como el radio de la punta es de 65 nm, muy semejante al valor obtenido del ajuste⁸. Este resultado parece indicar que las puntas con las que se deforma la superficie en las nanoindentaciones son las puntas microscópicas observadas con el SEM y de tamaño muy superior a las puntas (probablemente, una nanopunta sobresaliente en el ápice de esta punta

Estimación del radio del indentador mediante el modelo de Hertz

⁵El área de cada nanoindentación se obtiene multiplicando su largo por su ancho.

⁶Las nanoindentaciones de la Tabla 6.1 no están todas realizadas con la misma punta y en las mismas condiciones experimentales, con la intención de mostrar un resultado estadísticamente más representativo.

⁷La relación entre ambas variables, la penetración δ y área de la huella A , es lineal, pues la recta de regresión cumple el test F con un nivel de confianza del 99% y un coeficiente de correlación de 0.96.

⁸En otras ocasiones las puntas vistas por SEM tienen radios superiores a los 100 nm, pero hay que tener en cuenta que se ha hecho una selección de las huellas de tamaño más pequeño. Con diferentes puntas pero con condiciones de trabajo similares no siempre se conseguían huellas tan pequeñas, es decir, que la selección de las huellas de la gráfica está asociada seguramente con puntas de STM más agudas que el promedio de las observadas con el SEM (y por tanto, más similares a la mostrada en la Figura 2.3).

6.2. Nanoindentación de Au(001) por STM

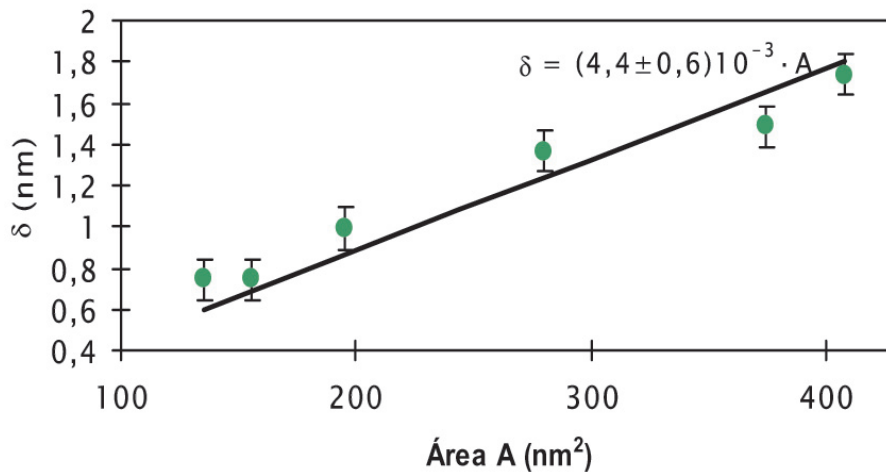


Figura 6.3: Recta de ajuste de las penetraciones δ frente a las áreas de las huellas para las nanoindentaciones de la Tabla 6.1.

microscópica) con las que se adquiere la imagen túnel de la zona. Por otra parte, dado este resultado, parece razonable el empleo del modelo de contacto elástico de Hertz en el inicio de la zona plástica.

6.2.2. Límite elástico

Las huellas dejadas por algunas de las nanoindentaciones mostradas en la Tabla 6.1 son de tamaño muy pequeño (unos pocos nanómetros) y no suelen mostrar otros defectos asociados a su alrededor. Es más que razonable suponer que son huellas formadas en los estadios iniciales de la plasticidad en la superficie del Au(001).

Por tanto, nos encontramos en una fase inicial de la plasticidad a escala nanométrica, muy próximos al límite elástico (definido como el valor de la tensión media aplicada $\bar{\sigma}$, a partir del cual comienzan a aparecer los fenómenos plásticos). De hecho, empleando los datos de STM obtenidos en el apartado anterior, y haciendo uso de la teoría de Hertz para el contacto elástico entre un cuerpo esférico (que como se ha comprobado en el apartado anterior, parece representar bien la geometría del extremo de la punta túnel) y una superficie plana, podemos realizar una estimación de dicho límite.

El límite elástico con frecuencia se define como la tensión media ($\bar{\sigma}$) normal a la superficie con la que se inicia la deformación plástica. Esta tensión media se obtiene

de dividir la fuerza umbral aplicada F_u por el área de la indentación, área obtenida según el modelo de Hertz:

$$\bar{\sigma} = \frac{F_u}{\pi a^2} \quad (6.5)$$

Empleando la expresión (A.22) para $\bar{\sigma}$ del modelo de Hertz, no es necesario incluir explícitamente la fuerza aplicada. Expresando dicha ecuación en función del radio del indentador R se encuentra que

$$\bar{\sigma} = \frac{4E^*}{3\pi} \left(\frac{\delta}{R} \right)^{1/2} \quad (6.6)$$

donde nuevamente se relaciona la penetración δ con la profundidad de la indentación d mediante la ecuación A.24. El módulo de Young efectivo E^* (A.7) aplicado a nuestro caso resulta ser

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{Au}^2}{E_{Au}} + \frac{1 - \nu_W^2}{E_W} \quad (6.7)$$

donde ν_{Au} y ν_W , son los coeficientes de Poisson del Au y del tungsteno W, respectivamente; y E_{Au} y E_W , los correspondientes módulos de Young.

En la ecuación 6.6 introducimos como profundidad de la indentación d , las profundidades h de la Tabla 6.1 y como el radio del indentador, el radio R obtenido del ajuste lineal anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 6.2.

Es conveniente aclarar que la ecuación 6.6 está obtenida para dos cuerpos en contacto elástico en el que las deformaciones experimentadas por ambos cuerpos no serían permanentes, mientras que, nosotros estamos haciendo uso de la ecuación 6.6 para las deformaciones plásticas. Se obtiene así un valor para el límite elástico, que representa una cota superior al mismo, puesto que estamos muy próximos a él pero ya en la región plástica.

La tensión media $\bar{\sigma}$ (habitualmente entendida como límite elástico) se encuentra alrededor de 4 GPa, valor muy similar al registrado en experimentos con nanoindentadores (ver, por ejemplo, [5] y sección 6.4).

Aunque el límite elástico se asocia generalmente a la tensión media $\bar{\sigma}$, la deformación plástica en el Au(001) es realmente resultado de tensiones de cizalla. Por tanto, hay que estimar estas tensiones bajo el indentador con la finalidad de calcular un valor de tensión crítica para el deslizamiento de los planos cristalinos compactos y la nucleación de dislocaciones. Para ello partimos de una distribución de tensiones de Hertz (resultantes de la fuerza aplicada perpendicularmente a la superficie plana por el indentador esférico de radio R) expresada por la ecuación A.14 del apéndice

6.2. Nanoindentación de Au(001) por STM

A. A continuación, determinamos la tensión de cizalla eficaz (*resolved shear stress*) τ_{eficaz} en el interior del cristal de Au(001). Como ya hemos visto anteriormente (Capítulo 3, sección 3.4.1 y Apéndice B), esta tensión resulta de proyectar según el plano $\{111\}$ y la dirección $\langle 110 \rangle$ correspondiente, la tensión $\tau(x,y,z)$ obtenida en cada punto del sólido (x,y,z) . Finalmente, de entre todos los valores calculados de la tensión de cizalla eficaz $\tau_{\text{eficaz}}(x,y,z)$ para los distintos puntos del sólido se selecciona el máximo, que denominamos tensión de cizalla máxima τ_{max} .

Tabla 6.2: Tensión de cizalla máxima para nanoindentaciones en Au(001)
P es la fuerza aplicada y $p_0 = \frac{3P}{2\pi a^2}$, el valor máximo de tensión en el centro de la huella.

Nanoindentación	$h \pm 0.1$ (nm)	$\delta \pm 0.1$ (nm)	$\bar{\sigma}$ (GPa)	p_0 (GPa)	P(nN)	τ_{max} (GPa)
1	0.6	0.7	3.4 ± 0.3	5.0 ± 0.5	560 ± 20	1.3
2	0.6	0.7	3.4 ± 0.3	5.0 ± 0.5	560 ± 20	1.3
3	0.8	0.9	3.8 ± 0.3	5.6 ± 0.5	870 ± 20	1.6
4	1.1	1.4	4.6 ± 0.4	6.8 ± 0.5	1400 ± 40	1.8
5	1.2	1.5	4.8 ± 0.4	7.1 ± 0.6	1590 ± 40	1.9
6	1.4	1.7	5.1 ± 0.4	7.7 ± 0.6	2000 ± 50	2.0

En la Tabla 6.2 se han incluido los valores de la tensión τ_{max} para las seis nanoindentaciones de la Tabla 6.1. Como parámetros de partida del cálculo se han empleado los valores de las profundidades de las huellas de las nanoindentaciones h , el radio R resultante del ajuste lineal ($R=72 \pm 10$ nm) y el módulo de Young efectivo $E^* \simeq 78$ GPa⁹.

El valor máximo de tensión p_0 (de acuerdo con A.17 y A.22) es

$$p_0 = \frac{3\bar{\sigma}}{2} \quad (6.8)$$

La carga aplicada P se calcula mediante A.21,

$$P = \frac{4}{3} R^{1/2} E^* \delta^{3/2} \quad (6.9)$$

De este modo, se puede obtener de forma indirecta la fuerza aplicada P . Como se verá en las dos próximas secciones, tanto los valores de P como de τ_{max} son de un orden de magnitud comparable a los registrados con otros experimentos con

⁹En lugar de R , E^* y δ , se pueden emplear como parámetros para el cálculo: R , E^* y a ó R , a y δ , pero el procedimiento es equivalente y los resultados numéricos prácticamente iguales.

nanoindentadores. Por otra parte, de todos los valores calculados de τ_{\max} y de $\bar{\sigma}$, nos interesan los valores mínimos, es decir, los que corresponden a las nanoindentaciones más pequeñas. Estos valores numéricos se han resaltado en la Tabla 6.2 en color rojo. Al ser nanoindentaciones más ligeras, estamos más próximos al valor límite para el cual comienzan a producirse los primeros fenómenos plásticos y por tanto, más cercanos al verdadero límite elástico. En este sentido, el microscopio de efecto túnel tiene la capacidad de realizar nanoindentaciones más pequeñas que la mayoría de los procedimientos de nanoindentación habitualmente empleados y de analizar el comienzo de la plasticidad con más detalle.

Finalmente, hay que comentar que la conclusión más relevante de estas estimaciones es la obtención de un valor (1.3 GPa) de la tensión de cizalla umbral que es del mismo orden de magnitud de la tensión crítica de cizalla teórica (o *theoretical shear strength*) para un cristal perfecto σ_{teo} . La tensión mínima necesaria para hacer deslizar dos planos compactos en un cristal perfecto se estima en los libros de texto [20] como $\sigma_{\text{teo}} \approx \mu/2\pi$, que para el caso del Au sería aproximadamente de 4.3 GPa y por tanto, algo superior al obtenido a partir de las nanoindentaciones con STM, pero en el mismo rango de valores. En cualquier caso, este resultado establece una clara distinción entre el comportamiento de la superficie y el del volumen¹⁰. La explicación a estas diferencias en los experimentos de nanoindentación, probablemente se encuentre en que la deformación involucra un pequeño volumen del cristal y probablemente, esté prácticamente libre de dislocaciones preexistentes¹¹.

Usando el modelo de Hertz se obtiene un valor del límite elástico similar a la tensión crítica de cizalla teórica para un cristal ideal

6.3. Nanoindentación de Au(111) por AFM

Mediante nanoindentación con AFM¹² se estudiaron las fases iniciales de la plasticidad en muestras de Au crecidas en vacío sobre sustratos de CINA. Las nanoindentaciones se realizaron en terrazas amplias ($>1\mu\text{m}$) orientadas en la dirección (111)¹³, tanto en condiciones ambiente como de baja humedad ($\sim 7\%$). Se usaron micropalancas de silicio con una constante de fuerzas $k_c \approx 40 \text{ N/m}$ y como indentador las puntas de AFM, también de Si y de un radio R aproximado de 10 nm (dato

¹⁰Como ya se comentó en el Capítulo 1, la deformación plástica en volumen comienza dependiendo de las dislocaciones existentes en el cristal, en el rango de $10^{-2}\mu - 10^{-4}\mu$.

¹¹Este aspecto de las nanoindentaciones se discute en la sección 6.4.

¹²Estos resultados se han obtenido con un microscopio de fuerzas del Instituto de Ciencia de Materiales (Madrid) y son fruto de una colaboración con Agustina Asenjo y Miriam Jafaar [21].

¹³Las muestras son policristalinas pero para conseguir terrazas amplias superiores a 500 nm se calentaron con llama y la orientación tras el calentamiento es predominantemente (111) (como hemos confirmado por difracción de rayos X).

6.3. Nanoindentación de Au(111) por AFM

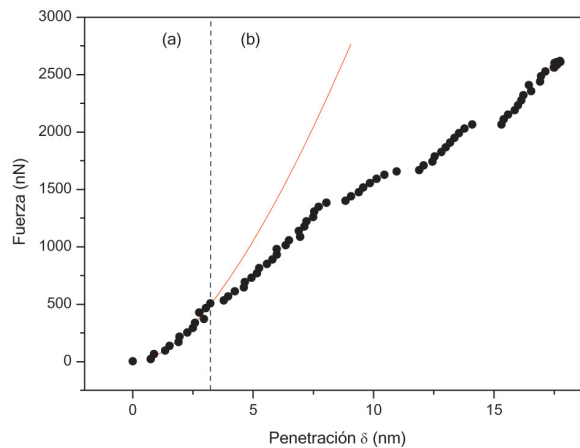


Figura 6.4: Curva de fuerza frente a penetración δ obtenida con una punta de AFM de radio $R \approx 10$ nm. Se observan dos regiones diferentes: (a) una curva sin discontinuidades y que se puede ajustar a una ley $\delta^{3/2}$ (curva de color rojo). (b) una región con discontinuidades (*pop-ins*) asociadas a fenómenos plásticos y donde existe histéresis en las curvas de carga-descarga.

aportado por el fabricante). Durante los experimentos se registraron la excursión del piezoeléctrico, z y la deflexión de la micropalanca (*cantilever*) Δs , a partir de los cuales podemos obtener la fuerza aplicada F , $F = k_c \cdot \Delta s$ y la penetración δ durante la indentación, $\delta = z - \Delta s$ ¹⁴.

Un ejemplo de las curvas de fuerza frente a la penetración δ se muestra en la Figura 6.4. Como puede observarse, se distinguen dos regiones que hemos designado con las letras (a) y (b). Ambas zonas tienen un comportamiento equivalente a otros experimentos de nanoindentación (ver Figura 1.2). En la región (a) no se observan discontinuidades en la curva, lo que sucede por debajo de cierto valor umbral de fuerza aplicada (que en este caso, corresponde a aproximadamente 500 nN). Además, la curva se puede ajustar a un modelo de Hertz, con una ley de la forma $\delta^{3/2}$, como muestra la línea continua de color rojo. Como ya hemos comentado anteriormente, en este caso el proceso es reversible y no hay huellas en la superficie. En la región (b), en cambio, se observan saltos (*pop-ins*) en la curva. El proceso es irreversible

Zona elástica con comportamiento según ley de Hertz y zona plástica con saltos en la curva de fuerza-penetración

¹⁴Si el material no se deformara, toda la deflexión de la micropalanca correspondería a desplazamiento del piezoeléctrico, $z = \Delta s$. De hecho, es lo que se supone que sucede para el zafiro, y a efectos prácticos se usa como procedimiento de calibración la indentación sobre zafiro, antes de cada experimento de nanoindentación en Au.

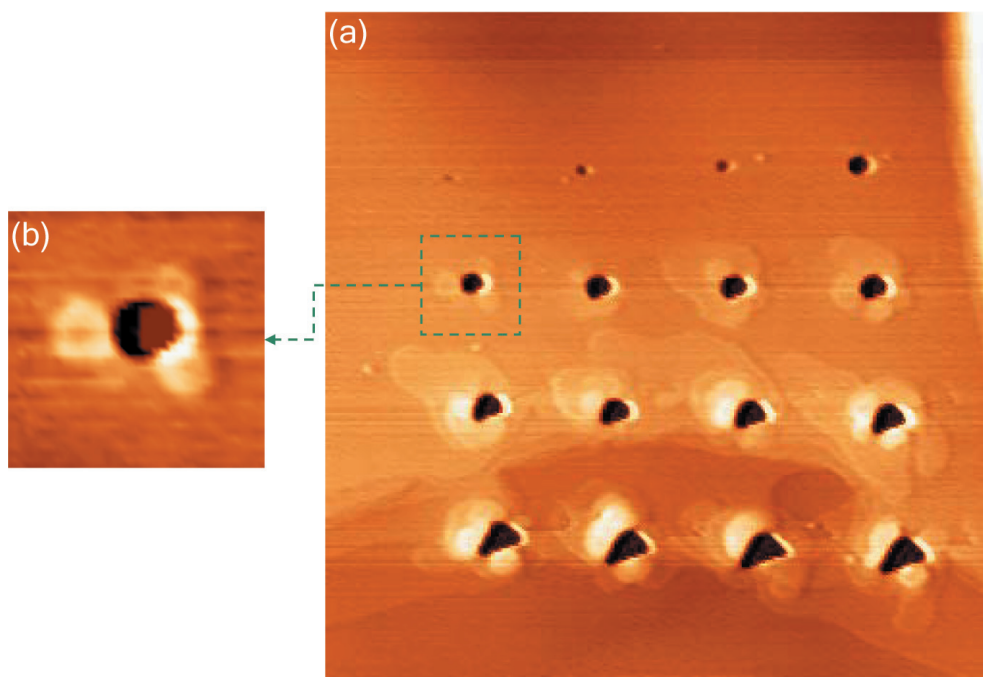


Figura 6.5: (a) Imagen ($2.2 \times 2.2 \mu\text{m}^2$) de AFM de 16 nanoindentaciones en Au(111) obtenidas después de los tests de fuerza frente a profundidad de penetración, como el mostrado en la Figura 6.4. Una característica significativa de las nanoindentaciones son las terrazas monoatómicas alrededor de las huellas. Muestran gran semejanza con las terrazas que se forman en las nanoindentaciones en Au(001). (b) Detalle con imagen ampliada ($360 \times 360 \text{ nm}^2$) de una nanoindentación donde se observan terrazas orientadas a 120° entre sí como corresponde a una superficie (111).

con huellas permanentes. Además, hay histéresis en los ciclos de carga-descarga y aparecen escalones de terrazas en torno a las huellas.

En la Figura 6.5 y en la Tabla 6.3 se muestran resultados de dieciséis indentaciones en las que se ha aumentado progresivamente la fuerza máxima aplicada. Como es lógico, al aumentar la carga aplicada, crece la penetración máxima δ_M , el área de la huella y aparecen más defectos en torno a la misma. Adicionalmente, en la Tabla 6.3 se han incluido otras dos magnitudes, la profundidad de la huella h , que se obtiene al medir los perfiles de las huellas de las nanoindentaciones en las imágenes de AFM y la suma de discontinuidades Σ . Esta última magnitud resulta de la suma de todos los desplazamientos plásticos (*pop-ins*) observados en la curva de fuerza

6.3. Nanoindentación de Au(111) por AFM

Tabla 6.3: Datos experimentales de las nanoindentaciones en Au(111) de la Figura 6.5

Nanoindentación	Penetración máxima δ_M (nm)	Suma discontinuidades Σ (nm)	Fuerza máxima (μN)	Profundidad huella h (nm)	Área huella (10^3nm^2)
1	7	1	1.1	1	1.2
2	18	6	2.3	3	1.9
3	27	9	2.8	3	3.4
4	36	14	3.4	15	6.1
5	45	25	3.4	21	5.7
6	51	29	4.3	28	7.8
7	53	32	4.7	32	7.7
8	66	34	5.3	38	8.5
9	80	38	5.1	44	8.2
10	88	47	5.7	43	7.2
11	100	51	6.2	44	8.6
12	98	51	7.1	50	9.4
13	115	64	7.1	58	10.3
14	117	61	7.8	58	10.5
15	131	65	8.2	62	11.8
16	153	61	8.7	64	13.0

frente a penetración para cada indentación. Tanto comparando las columnas de Σ con h, como la gráfica de la Figura 6.6, puede comprobarse que ambos valores se superponen dentro del error experimental (debido a imprecisiones en el movimiento del piezoeléctrico y en la calibración de la deflexión de la micropalanca). Estos resultados evidencian que dentro de los límites de la observación, las huellas no se rellenan, de modo que los procesos de difusión, en nuestras condiciones experimentales, no son apreciables.

De forma equivalente a las nanoindentaciones en Au(001) producidas con la punta del STM, observamos en la superficie de Au(111) la formación de terrazas en torno a las nanoindentaciones (Figura 6.5). Estas terrazas también son de altura monoatómica y se superponen entre sí. Los escalones de estas terrazas no están tan bien definidos como en las terrazas en Au(001), dado que las imágenes de AFM están adquiridas al aire (y los gases atmosféricos tienden a redondear los bordes de las mismas), mientras que las últimas, lo están en condiciones de ultra-alto vacío.

Estas terrazas son indicativas de procesos de generación y *cross-slip* de semi-

Formación de terrazas mediante cross-slip de dislocaciones helicoidales

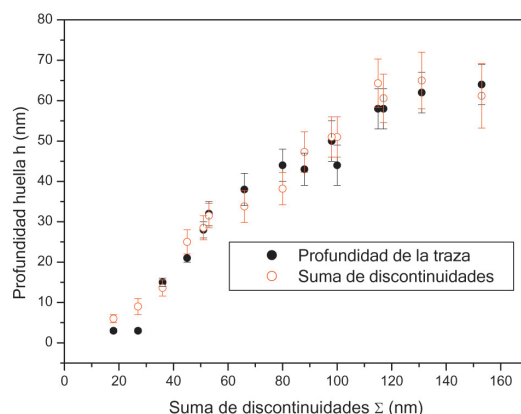


Figura 6.6: Comparación de las profundidades medidas en las huellas de las nanoindentaciones de la Figura 6.5 con la suma de todos los saltos (*pop-ins*) observados en las curvas de la fuerza F frente a la penetración δ . Puede observarse que dentro del error experimental ambos puntos coinciden. De este modo podemos concluir que no hay efectos de difusión que rellenen los fondos de las huellas y que los valores de las profundidades medidas corresponden a fenómenos de plasticidad en el Au(111).

lazos helicoidales, como en el caso de las terrazas que se forman en la superficie de Au(001). La diferencia entre los dos casos se encuentra en que la geometría es distinta puesto que la orientación de la superficie en los experimentos de AFM es (111). Hay tres direcciones $\langle 110 \rangle$ equivalentes en un plano $\{111\}$ y solamente dos en un plano $\{001\}$. Por esta razón podemos tener terrazas orientadas a ángulos de 120° entre sí en la superficie de Au(111) (ver Figura 6.5(b) con imagen ampliada de una nanoindentación), mientras que únicamente aparecen en dos direcciones perpendiculares en la superficie de Au(001). Las formas de las terrazas pueden ser complejas, puesto que pueden formarse tras varios *cross-slip*. Hay que tener en cuenta que aunque hay tres direcciones $\langle 110 \rangle$, dado un segmento de dislocación en una orientación concreta, éste deslizará solamente en uno de los dos planos que lo intersectan y por tanto, habrá dos direcciones de deslizamiento de entre las tres posibles. Las mismas formas de las huellas pueden explicarse por un proceso de *cross-slip*, con bordes paralelos a las direcciones compactas que intersectan la superficie (111).

Por otra parte, y de igual manera a como sucede en algunas nanoindentaciones con STM (por ejemplo, Figura 3.13), podemos observar dislocaciones helicoidales alrededor de las nanoindentaciones. En la Figura 6.7 podemos observar el punto de emergencia de una dislocación individual y la formación de un escalón por el

6.3. Nanoindentación de Au(111) por AFM

mecanismo de *cross-slip*. Los perfiles de alturas permiten apreciar el nuevo escalón generado. Es muy probable que esta dislocación helicoidal resulte de un lazo de dislocación originado justo en el escalón superficial, por un mecanismo equivalente al que tiene lugar en la Figura 4.10, pero dada la resolución limitada de la imagen y la coincidencia del borde de la huella con el borde del escalón no se puede asegurar. De todos modos, el origen del escalón se encuentra en la traza dejada por un segmento de dislocación en su deslizamiento cruzado.

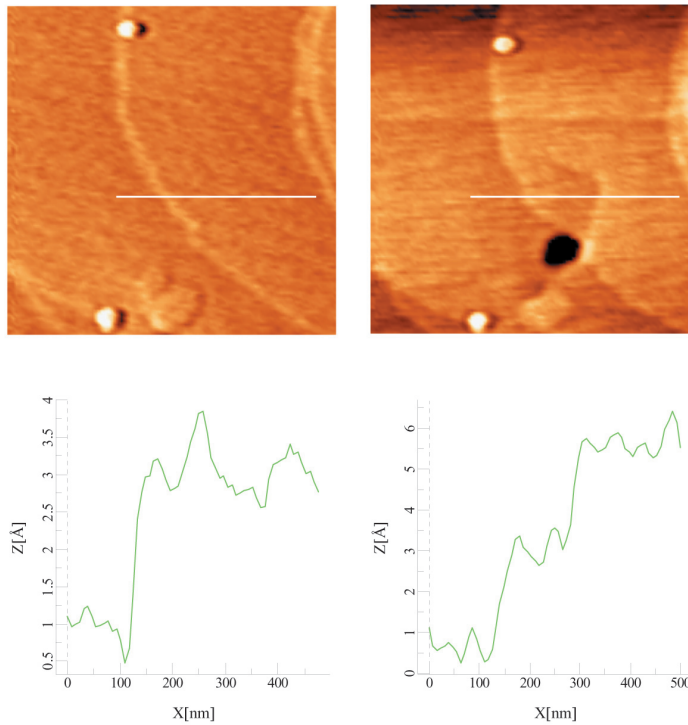


Figura 6.7: Imagen de AFM del mismo área ($810 \times 810 \text{ nm}^2$), antes (izquierda) y después (derecha) de una nanoindentación muy próxima a un escalón superficial. Puede observarse la huella de forma hexagonal de la nanoindentación y la dislocación helicoidal. Si se comparan los dos perfiles de altura, puede apreciarse el escalón dejado por la dislocación durante su *cross-slip*.

Un aspecto que merece la pena mencionar es la ausencia de terrazas alrededor de las huellas más pequeñas. Una de las explicaciones posibles es que las terrazas pueden ser muy pequeñas y no distinguirse en las imágenes por razones de resolución

o por las condiciones experimentales. Además, los datos indican que una vez que se generan las dislocaciones, éstas suelen deslizar y mediante *cross-slip* generar huellas y terrazas. Aún así, en Au(001) mediante STM, con mayor resolución, tampoco se ha observado que las huellas más pequeñas muestren defectos en torno a ellas. Sin embargo, estas huellas suelen ser de menor tamaño que las huellas medidas con AFM. De todos modos, no se puede descartar que los primeros saltos registrados en las curvas originen la formación de huellas y lazos de dislocación que no intersecten la superficie, y no sean por tanto detectables con STM o AFM, como muestran las simulaciones (antes de que aparezcan terrazas alrededor de las indentaciones).

Podemos hacer una estimación de la tensión de cizalla umbral necesaria para que se produzca el primer salto en la curva de fuerza frente a penetración, es decir, para observar el primer suceso de plasticidad. El proceso de cálculo es muy similar al explicado para la superficie de Au(001). Consideramos que la distribución de fuerzas aplicada sigue un modelo de Hertz, para lo cual suponemos que el extremo de la punta del AFM es hemisférico. El ajuste de la curva experimental a la ley $\delta^{3/2}$ en la región (a) de la Figura 6.4 es una evidencia de la validez de dicho modelo. Para una carga F dada, podemos determinar el valor máximo de la tensión de cizalla eficaz τ_{\max} , es decir, según el plano $\{111\}$ y la dirección de deslizamiento $[110]$ considerados. En este caso, tenemos que tener en cuenta la nueva orientación de la superficie (111). Análogamente a lo descrito en el epígrafe 6.2.2, para cada valor de F encontraremos un punto (x,y,z) en el sólido para el cual τ_{eficaz} (tensión de cizalla eficaz) alcanzará un valor máximo.

Los resultados obtenidos a partir de la curva experimental de la Figura 6.4, ajustada en una zona elástica a la ley $F \propto \delta^{3/2}$, nos dan para el prefactor¹⁵ $\frac{4}{3}E^*R^{1/2}$, un valor de 130 GPa·nm^{1/2}. Si consideramos el radio de la punta de AFM de Si (R) como 10 nm (valor nominal del fabricante), este prefactor nos da un módulo de Young efectivo $E^*=31$ GPa que correspondería a un módulo de Young $E_{\text{Au}}=32$ GPa¹⁶. Empleando estos valores para el radio R (10nm) y el módulo de Young efectivo E^* (31GPa) obtenemos que la tensión de cizalla máxima varía con la fuerza aplicada según la curva inferior (color verde) de la Figura 6.8. Nótese que tanto E^* como E_{Au} son claramente inferiores a los valores del volumen. Si por el contrario, usamos el mismo prefactor experimental de 130 GPa·nm^{1/2} y el módulo de Young de volumen para Au ($E_{\text{Au}}=80$ GPa) resulta un $E^*=57$ GPa y un radio R de aproximadamente 3 nm, significativamente inferior a los 10 nm que nos indica el fabricante. La variación de τ_{\max} en función de la fuerza aplicada para este segundo caso se muestra en la

¹⁵Ver ecuación A.21 del Apéndice A.

¹⁶Este valor se calcula utilizando la ecuación A.7 y los valores de los módulos de Young de volumen del Si y los coeficientes de Poisson de volumen del Au y del Si.

6.3. Nanoindentación de Au(111) por AFM

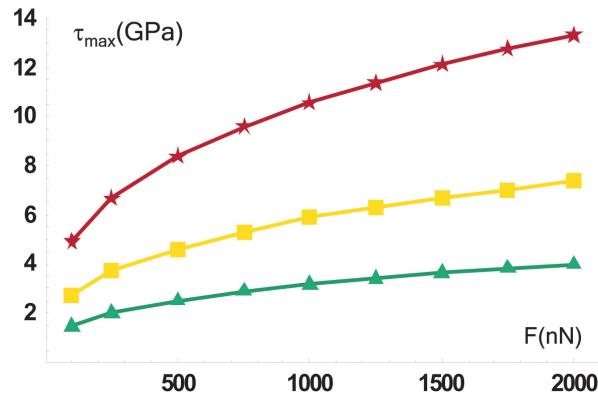


Figura 6.8: Tensión de cizalla máxima τ_{\max} en función de la carga F aplicada. Curva inferior (color verde) para $E^*=31$ GPa y $R=10$ nm, intermedia (color amarillo) para $E^*=42$ GPa y $R=5.4$ nm y curva superior (color rojo) para $E^*=57$ GPa y $R=3$ nm. Más información en el texto.

curva superior (color rojo) de la Figura 6.8. Por otro lado, hay autores ([6], [10]) que sugieren que, efectivamente, los módulos de Young en la superficie de una lámina delgada metálica son inferiores a los medidos para el volumen. Así, para láminas delgadas de Au se han obtenido experimentalmente valores de $E_{Au}=50$ GPa [6], lo que nos da un valor de $E^*=42$ GPa y que con nuestro valor para el prefactor, implicaría un radio $R=5.4$ nm. La curva intermedia de color amarillo corresponde a esta opción. Si consideramos el valor anteriormente mencionado de 500 nN¹⁷ como fuerza umbral para la aparición de fenómenos plásticos, podemos estimar, a partir de estas tres curvas, un valor para la tensión mínima que provoque el deslizamiento de los planos compactos. Dado que un radio R de 3nm (curva de color rojo) parece poco realista (teniendo en cuenta el dato aportado por el fabricante), un valor bastante razonable para la tensión mínima se encontraría en el intervalo de $2.5 < \tau_{\max} < 4.6$ GPa. Estos valores pueden usarse como cota inferior y superior. En cualquier caso, estos cálculos nos indican que la tensión de cizalla umbral es del mismo orden de la tensión crítica de cizalla teórica σ_{teo} (*theoretical shear stress*) para un cristal de Au ideal, 4.3 GPa.

Empleando el modelo Hertz se obtiene un intervalo de valores de la tensión de cizalla umbral del mismo orden del límite elástico teórico para un cristal ideal

Al igual que para las nanoindentaciones con STM, podemos estimar el valor del límite elástico, definido como la tensión media $\bar{\sigma}$ aplicada. Nuevamente, utilizamos

¹⁷Este valor es del mismo orden del obtenido (aproximadamente 800 nN) en simulaciones [17] de monocristales grandes de Au, aunque en la orientación (001).

el modelo elástico de Hertz y las ecuaciones A.19 y A.22. Si consideramos el valor umbral de 500 nN, un radio de 10 nm y un valor de $E^* = 31$ GPa, $\bar{\sigma}$ resulta ser 6.5 GPa. Este valor es comparable a los obtenidos con las nanoindentaciones de STM (ver Tabla 6.2).

6.4. Discusión: Nanoindentaciones y estadios iniciales de la plasticidad

6.4.1. Tensión crítica de cizalla

La Tabla 6.4¹⁸ muestra datos obtenidos a partir de las curvas fuerza frente a desplazamiento para distintas orientaciones de Au, incluyendo datos de nanoindentación correspondientes a diferentes grupos de investigación y realizados en monocristales o láminas delgadas policristalinas de Au ([3], [5] y [6]).

En esta Tabla, por un lado, se indican datos de carácter exclusivamente experimental relativos al indentador, la técnica experimental utilizada o la fuerza umbral aplicada antes de la aparición de la plasticidad. Por otro lado, se incluyen tres parámetros calculados: la tensión media ($\bar{\sigma}$), la tensión de cizalla máxima (τ_{\max}) y el módulo de Young del Au. Con la excepción de [6], cuyas curvas no muestran un comportamiento elástico tipo Hertz, en los demás casos, se han determinado estos parámetros según dicho modelo. La tensión media ($\bar{\sigma}$) se determina empleando las ecuaciones A.20 y A.22, es decir,

$$\bar{\sigma} = \frac{F_u}{\pi R \delta} \quad (6.10)$$

donde F_u es la fuerza umbral aplicada en el límite elástico, R el radio del nanoindentador y δ la profundidad de penetración. Estos tres parámetros R , δ y F_u se miden experimentalmente (en el caso del radio R , a veces, se usa el valor indicado por el fabricante). Por otro lado, a partir de R , δ y F_u determinamos el módulo de Young efectivo E^* usando la ecuación A.21 (como ya se explicó en el apartado 6.3). Este procedimiento permite obtener un valor para el módulo de Young del Au, puesto que dados los valores para el módulo de Young del indentador E_{Ind} , los módulos de Poisson del Au y del indentador y el módulo de Young efectivo podemos despejar E_{Au} de

¹⁸Con la finalidad de comparar los resultados de las referencias [3], [5] y [6] con los descritos en las secciones 6.2 y 6.3, se han añadido dos entradas al comienzo de la Tabla 6.4 con los valores más destacados de nuestros experimentos.

6.4. Discusión: Nanoindentaciones y estadios iniciales de la plasticidad

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{Au}^2}{E_{Au}} + \frac{1 - \nu_{Ind}^2}{E_{Ind}} \quad (6.11)$$

Estos valores calculados de E_{Au} son los que se han introducido en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4: Tabla comparativa de nanoindentaciones críticas en Au

Orientación	Radio indentador (nm)	Material del indentador	Fuerza aplicada (μN)	$\bar{\sigma}$ (GPa)	τ_{max} (GPa)	E_{Au} (GPa)	Técnica	Ref.
(111)	10	Silicio	0.5	6.5	2.3	32	AFM	[21], este trabajo
(001)	72	Tungsteno	0.56	5.0	1.3		STM	
(111)	205	Diamante	34	6.6	3.1		Triboscope [®]	[3]
(110)	"	"	48	7.4	3.5		"	"
(100)	"	"	44	7.1	3.3		"	"
(111)	70	Tungsteno	14	7.3	1.7	85	IFM	[5]
(110)	"	"		7.8	1.8	82	"	"
(100)	"	"		5.5	1.8	57	"	"
(111) ³	5	Silicio				50	AFM	[6]

Como puede observarse en esta tabla, el orden de magnitud de τ_{max} ¹⁹, $\bar{\sigma}$ y E_{Au} es el mismo en todos los experimentos. Sin embargo, existe cierta dispersión en los valores concretos obtenidos, aún con el empleo de técnicas análogas de nanoindentación. Los experimentos no son totalmente equivalentes (aparte de que la técnica experimental utilizada no sea la misma en todos los casos), las fuerzas aplicadas difieren y también el tamaño y material del indentador. Por ejemplo, en la referencia [3] la fuerza aplicada es prácticamente dos órdenes de magnitud mayor que en nuestro trabajo y 20 veces mayor el radio de indentador, aunque ambos resultados se consideren de nanoindentación.

Asimismo, la rugosidad de la superficie parece ejercer una influencia significativa en los resultados de nanoindentación [3]. Así la fuerza aplicada umbral puede variar entre 8 μN , para superficies con muchos escalones y terrazas de anchuras de 15

³Láminas de Au(111) crecidas sobre mica. Nanoindentaciones sobre granos de 400 nm.

¹⁹En la referencia [3] de la Tabla 6.4 se ha usado un procedimiento distinto al descrito con anterioridad. En este caso, se determina la tensión de cizalla máxima para una distribución de tensiones de Hertz en la superficie de un sólido isótropo. Dicho valor es $0.47\bar{\sigma}$ [22]. Este segundo procedimiento, sin embargo, no tiene en cuenta las direcciones de deslizamiento impuestas por la geometría cristalina, de modo que los resultados numéricos son más aproximados.

nm y más de $50 \mu\text{N}$, con terrazas atómicamente planas de anchura 300 nm. Como consecuencia, se producen variabilidades para τ_{max} en el rango de 1.5-4 GPa [3]. Otra circunstancia que parece tener importancia es la limpieza de la superficie. Si la contaminación (con carbono) no es inferior a una monocapa pueden obtenerse resultados no reproducibles [3]. Además, para las nanoindentaciones con puntas de W [5], fue necesario pasivar la superficie limpia de Au con una capa de moléculas orgánicas (tioles), para poder observar un comportamiento elástico que siguiera una ley de Hertz [2] y [5]. Los autores observaban una fuerte adhesión en el contacto directo entre el tungsteno y las diferentes superficies de Au. Esta circunstancia provocaba que el material fuera plástico al contacto, lo que conducía a marcas superficiales abruptas de varios nanómetros [2], que eran relacionadas con la formación de cuellos que extraían material de la superficie²⁰. De manera que, aunque la presencia de contaminación de carbono parecía afectar negativamente a los experimentos de nanoindentación [3], por el contrario, la monocapa de tioles, era la que permitía estudiar el límite elástico en diferentes orientaciones cristalinas del Au cuando el indentador era metálico [2], [5]. La influencia que las propiedades mecánicas de la monocapa orgánica pudiera tener sobre los resultados experimentales fue descartada por los autores, en virtud de las fuerzas de Van der Waals existentes entre las moléculas de la monocapa, aunque sin entrar en mayores detalles.

Cuando se emplea la misma técnica experimental y un indentador semejante, el rango de las fuerzas aplicadas es similar. Así, aunque en [6] la relación fuerza frente a profundidad de penetración es lineal (en lugar de seguir una ley $\delta^{3/2}$ como en los demás casos), las fuerzas aplicadas son del orden de varios cientos de nanonewtons como en el presente trabajo y se crean pequeñas huellas superficiales semejantes a las nanoindentaciones más pequeñas de la Tabla 6.3. Una de las ventajas de los resultados de AFM y STM que presentamos en esta memoria (en comparación con los demás trabajos incluidos en la Tabla), es la mejor resolución para la observación de los resultados de nanoindentación, así como unas superficies atómicamente planas en áreas suficientemente grandes, con la intención de evitar las posibles influencias de otros defectos existentes. En ambos casos, la fuerza aplicada máxima umbral se encuentra alrededor de $0.5 \mu\text{N}$ y los valores tanto de $\bar{\sigma}$ como de τ_{max} están en un rango muy similar. La técnica de nanoindentación con STM permite realizar nanoindentaciones más pequeñas que las realizadas normalmente con el AFM, lo

²⁰Sin embargo, nuestros experimentos de nanoindentación con STM sobre Au(001) permiten controlar bien las huellas creadas y hacer nanoindentaciones muy poco profundas (0.6 nm), aún cuando los fenómenos de adhesión y la formación de cuellos parecen estar presentes. Los aspectos relativos a la adhesión y formación de cuellos se tratarán con mayor detalle en la siguiente sección 6.4.2.

6.4. Discusión: Nanoindentaciones y estadios iniciales de la plasticidad

que puede observarse comparando la Tabla 6.3 con las Tablas 6.1 y 6.2. Además se puede apreciar como el valor de la fuerza obtenida para el Au(001), a partir del modelo de Hertz y utilizando las medidas experimentales de STM, es similar a la fuerza medida experimentalmente mediante AFM cuando ambas huellas son de profundidad semejante (ver primera fila de la Tabla 6.3 y cuarta fila en la Tabla 6.2 -valores resaltados en color azul-).

De todo lo anterior, podemos concluir que los diferentes resultados de experimentos de nanoindentación, tanto en monocristales de Au como en láminas delgadas, muestran que la tensión crítica de cizalla τ_{\max} necesaria para originar el deslizamiento de planos $\{111\}$ se encuentra aproximadamente en el intervalo $1.3 < \tau_{\max} < 3.5$ GPa. Dicho rango de valores está próximo al $\sigma_{\text{teo}} \simeq 4.3$ GPa para el deslizamiento de planos en un monocristal ideal. Por tanto, el comportamiento mecánico de la superficie de Au es diferente del volumen, siendo aquella más resistente. Como ya hemos comentado con anterioridad, probablemente se deba a que en las proximidades del nanoindentador, el volumen de cristal deformado tiene una concentración muy baja de dislocaciones previa. De hecho, se puede hacer una estimación de la concentración máxima ρ de dislocaciones en función del radio R del indentador que permite la generación de nuevas dislocaciones (nucleación homogénea) según un parámetro estadístico $N \approx 0.09\rho R^2$ [23]. Si $N \geq 1$, dicha nucleación no tiene lugar y no se observan saltos en las curvas de fuerza desplazamiento (efecto *pop-in*). Para un radio R de 250 nm, la concentración superior sería de $5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$, y para radios menores, la concentración máxima puede ser mayor. En nuestros experimentos la concentración de dislocaciones es inferior a este valor y muy probablemente en los demás casos de la Tabla 6.4.

Por otro lado, el módulo de Young del Au en estos experimentos resulta ser inferior al medido en volumen. Esta tendencia es más significativa en láminas delgadas que en monocristales. Sin embargo, para expresar cuantitativamente este comportamiento diferenciador respecto al volumen, son necesarios más experimentos, extensivos también a otros metales. De igual manera, aunque los experimentos de nanoindentación son capaces en principio de discriminar entre unas orientaciones cristalográficas y otras, la variabilidad de los resultados obtenidos en diferentes experimentos para una misma orientación reducen las posibilidades de una distinción cuantitativa clara. Probablemente, las condiciones experimentales, tanto de calibración de los instrumentos como de preparación de muestras o ambientales, sean bastante limitantes para lograr suficiente precisión en las medidas, tal que permitan diferenciar entre las distintas orientaciones de un mismo cristal.

Por último, el buen acuerdo que se puede apreciar en la Tabla 6.4 entre los valores calculados de la fuerza aplicada umbral, de la tensión media y de la tensión

Las distintas superficies del Au son más resistentes que sus correspondientes volúmenes

Módulo de Young del Au en superficie menor que en volumen (menor rigidez)

de cizalla umbral para las nanoindentaciones con STM y con las demás técnicas, evidencian la capacidad de la técnica de nanoindentación con STM para estudiar los fenómenos plásticos en sus fases más iniciales. Además, el empleo del modelo elástico de contacto de Hertz parece justificado. Este supuesto está apoyado por resultados recientes de nanoindentaciones en láminas delgadas de Au(001) mediante microscopía de fuerzas [24]. En ellos se observa, por un lado, que no se aprecian marcas en la superficie antes del primer salto en la curva fuerza frente a desplazamiento y, por otro, que las primeras huellas visibles (tras el primer salto en la curva) tienen áreas en torno a los $25 \times 25 \text{ nm}^2$ y profundidades de aproximadamente 1 ó 1.5 nm. Estos valores son algo superiores a los registrados en las huellas más pequeñas de STM. Por tanto, sabemos que estamos muy cerca del límite elástico en las nanoindentaciones más pequeñas realizadas con la punta del STM y por consiguiente, podemos validar las estimaciones realizadas empleando nuestros resultados de STM.

6.4.2. Nanoindentación, contacto y formación de huellas

Los resultados anteriores demuestran que las propiedades mecánicas de los materiales a escalas nanométricas son diferentes de las del volumen. Una comprensión de los procesos físicos y de las interacciones que tienen lugar cuando dos cuerpos sólidos entran en contacto a esta escala tiene mucha importancia tanto desde un punto de vista fundamental como tecnológico. Específicamente, la formación de nanohilos metálicos (de Au principalmente) entre dos electrodos ha despertado gran interés por sus aplicaciones tecnológicas, puesto que la miniaturización de los dispositivos requiere contactos metálicos. Las propiedades mecánicas y de conducción de estos contactos a escala atómica ha sido estudiada experimentalmente por el contacto de la punta del STM con una superficie metálica [25] - [30] y mediante la extracción de nanohilos a partir de nanocontactos previamente fabricados [31]. En [28] se consiguió medir simultáneamente la fuerza y la conductancia durante la deformación y rotura de los nanocontactos de oro, observando oscilaciones en la fuerza de nanonewtons que estaban correlacionadas con saltos en la conductancia y que implicaban su cuantización. Los autores de [31] mostraban también que estos nanohilos antes de romperse se hacían tan delgados que finalmente estaban constituidos por cadenas de grosor de un átomo y de siete átomos de longitud. Además, se ha estudiado la formación, deformación y rotura de los nanohilos teóricamente [1], [32].

Desde un punto de vista mecánico y dado que en nuestros procesos de nanoindentación con STM entran en contacto dos cuerpos metálicos, uno de los cuales es la punta del STM, nos vamos a restringir a los estudios que tratan el contacto de una punta metálica aguda con una superficie también metálica. La característica

6.4. Discusión: Nanoindentaciones y estadios iniciales de la plasticidad

común de los experimentos de STM [25], [26], [27], [29] es la observación de una elevación repentina de la corriente túnel debida a un salto al contacto, la formación de un cuello metálico entre punta y superficie, el estrechamiento del mismo al separar ambos metales (en el que puede observarse la cuantización de la conductancia) y finalmente, la rotura del mismo. En la superficie aparecen pequeñas protuberancias (de tamaño variable, aunque normalmente de altura inferior al nanómetro y de anchura unos pocos nanómetros). En algún caso, con puntas con contaminación [25] se apreciaban pequeñas indentaciones (las más ligeras tendían a desaparecer en poco tiempo) en la superficie. Para puntas caracterizadas atómicamente se registran fuerzas de adhesión pero no la formación de cuellos [33]. Sin embargo, los mismos autores [33] registraban el salto al contacto y las protuberancias en la superficie si empleaban puntas de tungsteno policristalinas. Simulaciones de dinámica molecular también coinciden en la formación de cuellos en los contactos entre una punta metálica de Ni y una superficie de Au(001) [1]. Se reproduce el salto al contacto, la formación del cuello, su rotura y el recubrimiento de la punta con oro procedente de la superficie. Si se indenta más profundamente, la superficie se deforma más, fluyen átomos de Au por los bordes de la punta debido a fenómenos de adhesión y se produce el deslizamiento de planos en la red del Au. En la retracción, el cuello se estrecha y se produce una cristalización del mismo por un conjunto de procesos elásticos y plásticos hasta que finalmente se rompe. Esta cristalización de los cuellos en contactos más intensos entre punta y muestra también se ha observado experimentalmente [29].

Con la intención de comprender mejor el proceso de nanoindentación y los fenómenos que tienen lugar en nuestros experimentos, hemos registrado las señales de corriente túnel y de tensión aplicada al piezo interno²¹ durante las nanoindentaciones. Un ejemplo de tales registros para una nanoindentación muy ligera se muestra en la Figura 6.9. Como puede verse, tanto en la imagen túnel como en el perfil de alturas, la nanoindentación tiene una profundidad de tan sólo tres niveles atómicos (0.6 nm), distinguiéndose los diferentes escalones. También puede observarse un pequeño montículo de materia en las proximidades de la huella. La señal de tensión de color rojo representa la corriente túnel y la de color azul, la señal de tensión que modifica la posición vertical Z de la punta. Ambas son registradas simultáneamente durante un tiempo aproximado de un minuto. Inicialmente el circuito de realimenta-

Registros simultáneos de la tensión y corriente túnel durante el proceso de nanoindentación

²¹Es la tensión que se aplica a la punta túnel ya que como dijimos en el Capítulo 2 (sección 2.1.2), la punta va insertada en el interior de ese piezo. Por tanto, es la tensión que permite controlar la posición vertical de la punta. Por este motivo, la denominamos en la Figura 6.9, posición Z. Es la señal de salida del circuito de realimentación de la electrónica, aunque en el registro de la figura está amplificada en un factor 128 y respecto a la señal que se aplica al piezo en un factor 9.8.

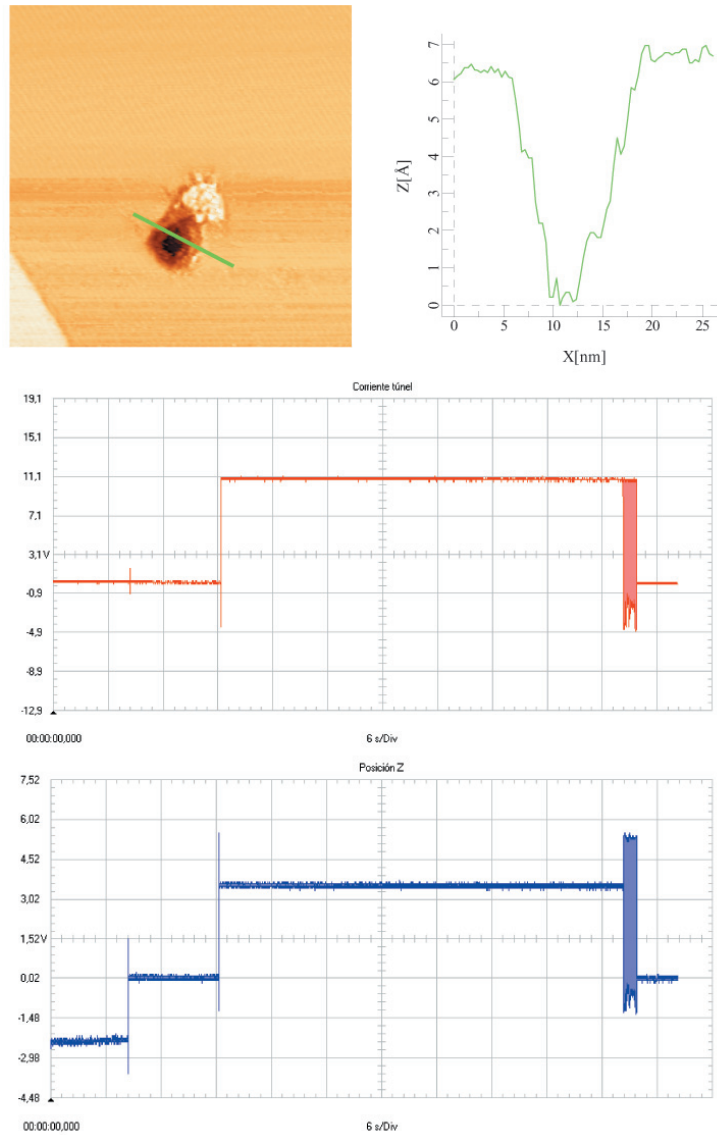


Figura 6.9: Nanoindentación de pequeño tamaño (ver perfil asociado). Durante el proceso de indentar la superficie se han registrado simultáneamente las señales de corriente túnel (color rojo) y tensión al piezo pequeño que controla el movimiento de la punta (color azul). El primer salto en la posición de la punta (señal azul) corresponde a la desconexión del circuito de realimentación, el segundo (primero en la señal de corriente) está asociado al salto al contacto y el tercero, a la finalización del retroceso de la muestra y detección nula de corriente. Más información en el texto. Imagen de área: $(80 \times 80 \text{ nm}^2)$.

6.4. Discusión: Nanoindentaciones y estadios iniciales de la plasticidad

ción se encuentra conectado y la punta está situada sobre un punto de la superficie a cierta distancia de la muestra²². En cierto instante, se desconecta el circuito de realimentación y la señal de tensión que se aplica al piezo pequeño es 0 V (primer salto en la curva azul). El valor de la corriente túnel pasa a ser ahora ~ 0 nA²³. Tras la desconexión del circuito se aproxima la muestra a la punta, para lo cual modificamos la tensión que se aplica al piezo externo del microscopio. Inicialmente no hay cambio ninguno en ambas señales²⁴ hasta que de forma bastante repentina se produce el contacto entre punta y muestra (segundo salto en la curva azul y primero en la curva roja). Para este salto abrupto hay dos razones: el comportamiento exponencial de la corriente túnel con la distancia y la formación de un cuello entre la punta y la muestra. Tras el contacto, la señal de corriente se ha situado en 10.5 V \equiv 105 nA²⁵, valor máximo que puede registrar el preamplificador. En cuanto tiene lugar el contacto entre punta y muestra por detección de esta corriente, comenzamos el retroceso de ésta última.

El tiempo de retroceso (hasta que vuelve el valor de la corriente túnel a ser nuevamente 0 nA) es siempre superior al de aproximación²⁶. Como ya hemos comentado a lo largo de esta memoria, esta circunstancia parece evidenciar la formación de un cuello entre la punta y la muestra, ya que hay que alejar la muestra una distancia bastante superior a la de acercamiento para que la corriente túnel registrada vuelva a ser nula. Otra evidencia de la formación del cuello es la detección de corriente durante toda la retracción. Si el contacto fuera muy localizado (máxime en este caso, en el que la nanoindentación es muy pequeña), tras un ligero alejamiento de la muestra, la corriente túnel volvería a ser nula. Esta circunstancia no se ha producido en ningún caso, lo que parece confirmar la formación de un cuello de Au entre la punta y la muestra.

Como muestra la Figura 6.9, también durante el alejamiento de la muestra, la corriente túnel pasa a valer 0 nA de forma brusca. Probablemente, corresponda con

Evidencias de la formación de un cuello de Au entre la punta del STM y la muestra durante la nanoindentación

²²La distancia es variable según la nanoindentación pero suele ser del orden del nanómetro. Se deja algo alejada la punta para evitar choques accidentales y controlar la aproximación.

²³La señal de corriente túnel no sufre prácticamente ningún cambio en la desconexión del circuito de realimentación porque las nanoindentaciones se realizan con una señal de corriente seleccionada inicial de solamente ~ 0.1 nA.

²⁴Téngase en cuenta que el circuito de realimentación no responde como lo hace en el funcionamiento habitual de la electrónica.

²⁵La señal de corriente túnel es amplificada por el preamplificador I/V en un factor de 100 mV/nA.

²⁶En este caso concreto, es casi 5 veces el tiempo de aproximación porque el retroceso de la muestra se ha realizado algo más lento de lo habitual. Es frecuente que sea unas 3 veces mayor en nanoindentaciones pequeñas y 5 ó 6 veces en las grandes.

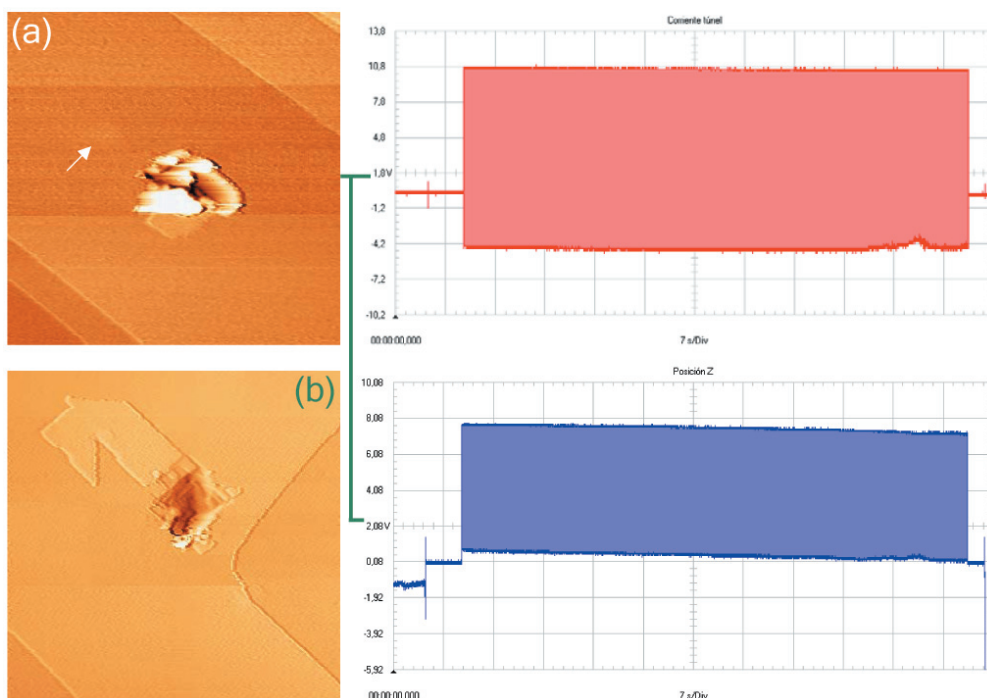


Figura 6.10: (a) Imagen túnel ($200 \times 200 \text{ nm}^2$) de una nanoindentación y sus registros de corriente túnel y posición del piezo interno (punta túnel) asociados. (b) Imagen ($230 \times 230 \text{ nm}^2$) de una nanoindentación realizada en condiciones similares a (a). No se incluye el registro de esta nanoindentación por ser similar al anterior pero sin la banda (oscilación) en ambas señales. Puede verse que los tamaños de las nanoindentaciones son similares, pero existe una diferencia en la apariencia de la huella. En (a) hay material sobre la huella formando protuberancias en torno al centro de la nanoindentación que impiden ver el fondo de la misma; mientras que en (b) no aparecen y se puede observar el fondo de la indentación. Normalmente los montículos no aparecen sobre la huella o en sus proximidades, cuando no existe la banda de valores de tensión en los registros de la posición Z y de la corriente túnel, o son de pequeño tamaño, cuando la oscilación es de corta duración como en la Figura 6.9. Con la flecha se ha querido indicar la aparición de una mesa de pequeño tamaño en (a) (este tipo de defectos surgen cuando los retrocesos son más lentos como ya se indicó en el Capítulo 3). Más información en el texto.

6.4. Discusión: Nanoindentaciones y estadios iniciales de la plasticidad

el instante para el cual ya el cuello de Au no puede elongarse más y se produce la rotura del mismo. Por otro lado, en la parte final del retroceso también se observa una banda continua estrecha de valores de tensión en ambas señales. Cambiando la escala temporal puede verse que corresponde a una oscilación de frecuencia ~ 5.8 KHz, de modo que se producen oscilaciones en la corriente túnel y en la posición vertical de la punta. Esta banda es muy frecuente en los registros, pudiendo extenderse a todo el período de retroceso (ver Figura 6.10) o reducirse a una pequeña fracción del mismo. En otros casos, como en la nanoindentación de la Figura 6.10(b), no aparece. El origen de esta oscilación se encuentra en la desconexión, únicamente parcial, del circuito de realimentación. El circuito de realimentación está regulado por un controlador PI (*Proporcional-Integral*)²⁷. Cuando se desconecta el circuito de realimentación sólo funciona el controlador proporcional²⁸, de manera que aquél no es capaz de tener una respuesta temporal adecuada para reaccionar a los cambios topográficos o de corriente túnel que se producen, aunque tampoco está totalmente inactivo. Como resultado, el lazo de realimentación durante la nanoindentación no consigue actuar de forma adecuada, pudiendo llegar a producirse su auto-oscilación²⁹. Dado que la señal de corriente de referencia antes de la nanoindentación era de ~ 0.1 nA, intenta lograr dicho valor enviando una señal de tensión al piezo interno para que se retraiga. Como el circuito no está funcionando normalmente sobreactúa, lo que finalmente conduce a la oscilación en su intento de realizar constantemente correcciones.

La importancia de esta oscilación está en su posible influencia tanto en el cuello que parece crearse entre la muestra y la punta, como en la nanoindentación realizada sobre la superficie. En el caso de la Figura 6.9 la tensión pico a pico de la oscilación de la punta (5.8 V) corresponde en altura a aproximadamente, 1.1 nm, pero hay que tener en cuenta que la mayor parte del movimiento es de retroceso, durante el cual no hay contacto entre la punta y la muestra. Esta oscilación por tanto, afecta claramente al cuello de Au existente entre la punta y la superficie, pero no necesariamente a la aparición de la huella. Así en la Figura 6.10(b) no hay oscilación y en cambio, surge claramente una huella y una terraza resultado de la creación y

²⁷ Este tipo de controlador es el habitualmente empleado en las electrónicas de microscopía túnel [34] y también muy utilizado en ingeniería de control [35].

²⁸ Esta característica es propia de la electrónica con la que se ha realizado este trabajo.

²⁹ De hecho, la componente integral, que realiza una integración temporal de la señal de error (enlenteciendo la respuesta del sistema), se introduce en parte, para evitar esta auto-oscilación mediante el ajuste de un parámetro característico, que se denomina constante de tiempo. Este parámetro en combinación con la ganancia (característico del controlador proporcional) permite que, convenientemente seleccionados, la punta del STM realice un seguimiento adecuado de la topografía superficial durante el funcionamiento habitual del circuito.

Montículos en superficie y huellas de nanoindentación

deslizamiento de un semilazo de dislocación. Puede apreciarse también que en la Figura 6.9 hay una pequeña protusión cercana al centro de la huella mientras que en la Figura 6.10(b) no aparece ninguna. Por el contrario, en la Figura 6.10(a) hay varios montículos que cubren buena parte de la huella y el registro asociado muestra una oscilación constante de la punta y de la corriente túnel a lo largo de todo el retroceso. Este comportamiento es bastante frecuente y parece existir correlación entre la aparición de estos montículos y la oscilación de la señal. Como ya hemos comentado anteriormente, la mayor parte de los experimentos de formación de cuellos mediante el contacto de la punta de STM con una superficie metálica dejan pequeñas elevaciones redondeadas en la superficie tras su rotura. Estas protuberancias no son muy diferentes de las observadas en nuestros experimentos de STM. De hecho en [29], el procedimiento de generación de cuellos de oro estables y largos (hasta una longitud de ≈ 6 nm), implica un contacto intenso entre punta y superficie y un serie de alargamientos y contracciones del cuello hasta que se alcanzan unos valores estables en la conductancia y fuerza medidos. En nuestro caso, la formación del cuello parece estar siempre presente, pero probablemente la oscilación de la señal que se aplica a la punta túnel puede favorecer (como ocurre en [29], [30]) que éste se estabilice, aumente su grosor y por tanto al romperse, deje más materia alrededor del punto de indentación. Por otro lado, la oscilación de la punta no implica necesariamente que exista un contacto intermitente entre la punta y la superficie. La profundidad de la huella en la nanoindentación de la Figura 6.10(a) es de aproximadamente 2 nm y la amplitud de la oscilación ronda alrededor de 1.3 nm. Al margen de este dato, hay que tener en cuenta que en el momento que hay saturación en corriente, comenzamos a retroceder la punta del STM, es decir, que durante todo el proceso de registro de la oscilación se está alejando progresivamente la muestra de la punta. Además, la señal de corriente alcanza el valor de saturación del I/V ³⁰ pero desconocemos si éste es el verdadero valor de corriente o por el contrario, es bastante superior. En [33] se han registrado simultáneamente la corriente túnel y la fuerza durante el acercamiento y contacto de una punta (111)-W (caracterizada atómicamente) con una superficie de una lámina delgada de Au(111) en UHV³¹. Las señales de corriente muy cerca

³⁰El pico máximo en la banda registrada corresponde a un valor de 106 nA (10.6 V en la gráfica de la Figura 6.10) durante la nanoindentación, aunque la corriente túnel mostrada por el indicador (*display*) de la electrónica marcaba alrededor de 80 nA. Este valor está cercano al 'promedio' de la señal oscilatoria de corriente (ver gráfica), pero el pico máximo de la oscilación corresponde a aprox. 106 nA. Por tanto, cuando hemos dicho a lo largo de este trabajo que las corrientes registradas durante las nanoindentaciones variaban en un rango entre aproximadamente 50 nA y 105 nA, en realidad nos referíamos al del display, al valor 'promedio'. El verdadero valor de pico alcanza el máximo detectable.

³¹Este registro simultáneo les permite asociar el contacto eléctrico con un contacto mecánico.

6.4. Discusión: Nanoindentaciones y estadios iniciales de la plasticidad

del contacto (menos de 0.02 nm) pasan de valer ~ 70 nA hasta más de 400 nA (tras penetrar 0.02 nm). Cuando la penetración ha llegado a cerca de los 0.2 nm se alcanza un valor de aproximadamente 1000 nA. Otra circunstancia significativa es que, tras volver a conectar el circuito de realimentación, y adquirir imágenes de la superficie no se observan alteraciones en la misma, a diferencia de nuestro caso en que penetramos realmente en el material. De todo lo cual es razonable suponer que, aún con puntas no bien caracterizadas ni química ni estructuralmente a nivel atómico, al entrar en contacto con la superficie estemos superando los valores máximos registrados con el I/V. Sin embargo, el comportamiento en el contacto es diferente puesto que no se forma un cuello de Au en sus experimentos con las puntas (111)-W y no se recubren de Au. En cambio, con puntas policristalinas de W registran un salto al contacto por formación del cuello como nosotros observamos. Las fuerzas de adhesión que miden reproducen bien el comportamiento de simulaciones de dinámica molecular [1] incluyendo el rango de fuerzas experimentado (≤ 60 nN). Entonces, también se observan montículos en la superficie como en nuestro caso.

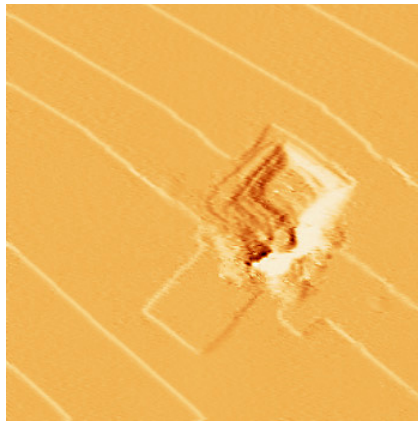


Figura 6.11: Nanoindentación en la que se observa además de la traza de la huella con bordes según direcciones $\langle 110 \rangle$, un conjunto de escalones hacia el interior de la misma y un fondo plano. Esta huella es similar a la de la Figura 6.2 pero de mayor tamaño. Por otra parte, se observan modificaciones de los dos escalones más cercanos a la misma, que se pueden explicar (Capítulo 4, sección 4.3) por la formación de lazos de dislocación, uno de los cuales rodea la huella paralelamente a los escalones existentes en su interior. La formación de estos escalones, y por tanto de la huella, se puede producir por medio de un proceso de generación de dislocaciones y deslizamiento cruzado de las mismas. Área de la imagen: (150×150 nm²).

Contacto, huellas y mecanismos de dislocación

De todo la discusión anterior, parece comprobarse la formación de un cuello de Au en nuestros experimentos de nanoindentación. Dado que en nuestro caso, además de pequeños montículos se observan también huellas permanentes (que no son alteradas durante horas) estamos en un rango de contacto entre punta y muestra donde hemos superado el carácter elástico del contacto y hemos producido una deformación plástica en la superficie. Por otro lado, del conjunto de experimentos mostrados de nanoindentación a lo largo de este trabajo, los procesos de difusión no parecen tener relevancia siendo claramente predominantes los mecanismos de generación de dislocaciones en la distribución de materia alrededor de la huella. Los fenómenos de adhesión son significativos en el comienzo del contacto entre la punta y la muestra, pero dado el rango de fuerzas estimadas durante nuestras indentaciones (≥ 500 nN) los fenómenos elásticos según un comportamiento tipo Hertz y a continuación, los plásticos terminan siendo dominantes en la superficie. De este modo, la formación de huellas (al menos las de tamaños no muy pequeños) parecería lógico que estuviera relacionada directamente con los deslizamientos de planos y la generación de dislocaciones. La Figura 6.11 parece apoyar esta argumentación. Puede apreciarse como el borde de la huella sigue direcciones cristalográficas, pero además hay un conjunto de escalones hacia su interior paralelos entre sí a lo largo de estas mismas direcciones $\langle 110 \rangle$. La formación de estos escalones es explicable mediante la generación de dislocaciones³² más que apelando a otros mecanismos.

6.5. Conclusiones parciales

Hemos demostrado la capacidad de la técnica de nanoindentación con la punta del STM para estudiar la plasticidad incipiente en la superficie de Au(001). Hemos analizado con gran resolución la morfología de las huellas permanentes obtenidas, así como la aparición individual de los primeros lazos de dislocación emergentes en la superficie.

Del análisis conjunto de los experimentos de STM y AFM en la superficie de Au, podemos concluir que los saltos en las curvas fuerza-penetración están correlacionados con la formación de huellas permanentes y la generación de configuraciones de dislocación. En ambos casos, surgen terrazas (por procesos de *cross-slip* de semilazos helicoidales) en torno a las nanoindentaciones y aunque la resolución de la técnica de AFM es algo inferior a la de microscopía túnel, también nos ha permitido observar la generación individual en superficie de estas dislocaciones.

³²El proceso se asemeja más al procedimiento de contacto de presión tipo *punch*, por el cual se emiten lazos prismáticos hacia el volumen.

6.5. Conclusiones parciales

Hemos determinado, a partir de los experimentos de AFM y STM, un valor de la tensión de cizalla umbral para provocar el deslizamiento de planos en el sólido y por tanto, los primeros procesos de plasticidad. Este valor ≈ 2 GPa es del orden de magnitud del valor de tensión crítica de cizalla teórica en un cristal ideal, en concordancia con otros experimentos de nanoindentación, lo que confirma el diferente comportamiento mecánico de la superficie frente al volumen. Finalmente, hemos confirmado la formación de un cuello de Au entre la punta de tungsteno y la muestra. Hemos observado que la formación del mismo, en determinadas condiciones experimentales, puede dar lugar a la aparición de depósitos con forma de pequeños montículos en la superficie del Au. A diferencia de estos montículos desordenados resultantes de la adhesión entre la punta y la superficie metálica, los bordes de las huellas siguen direcciones cristalográficas más en concordancia con la generación de lazos de dislocación por mecanismos de plasticidad.

Bibliografía

- [1] U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, R.J. Colton, *Science*, **248**, 454 (1990).
- [2] R.C. Thomas, J.E. Houston, T.A. Michalske y R.M. Crooks, *Science*, **259**, 1883 (1993).
- [3] S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleoden y W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B*, **55**, R16057 (1997).
- [4] T.A. Michalske y J.E. Houston, *Acta Mater.*, **46**, 2 (1998).
- [5] J.D. Kiely y J.E. Houston, *Phys. Rev. B*, **57**, 12588 (1998).
- [6] B. Kracke y B. Damaschke, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 361 (2000).
- [7] A. Gouldstone, H.J. Koh, K.Y. Zeng, A.E. Giannakopoulos y S. Suresh, *Acta Mater.*, **48**, 2277 (2000).
- [8] O. Rodríguez de la Fuente, J.A. Zimmerman, M.A. González, J. de la Figuera, J.C. Hamilton, W.W. Pai y J.M. Rojo, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 036101 (2002).
- [9] J. Li, K.J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip y S. Suresh, *Nature*, **418**, 307 (2002).
- [10] K.J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip y S. Suresh, *Phys. Rev. B*, **67**, 104105 (2003).

-
- [11] D. Christopher, R. Smith y A. Richter, *Nanotechnology*, **12**, 372 (2001).
- [12] R. Smith, D. Christopher, S.D. Kenny, A. Richter y B. Wolf, *Phys. Rev. B*, **67**, 245405 (2003).
- [13] C.L. Kelchner, S.J. Plimpton y J.C. Hamilton, *Phys. Rev. B*, **58**, 11085 (1998).
- [14] J.A. Zimmerman, C.L. Kelchner, P.A. Klein, J.C. Hamilton y S.M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 165507, (2001).
- [15] A. Gannepalli y S.K. Mallapragada, *Phys. Rev. B*, **66**, 104103 (2002).
- [16] Y.R. Jeng, C.M. Tan, *Phys. Rev. B*, **69**, 104109 (2004).
- [17] J.Knap y M. Ortiz, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 226102 (2003).
- [18] E.T. Lilleodden, J.A. Zimmerman, S.M. Foiles, W.D. Nix, *J. Mech. Phys. Solids*, **51**, 901 (2003).
- [19] D. Feichtinger, P.M. Derlet y H. Van Swygenhoven, *Phys. Rev. B*, **67**, 024113 (2003).
- [20] C. Kittel, en *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed., (Wiley, New York, 1971).
- [21] A. Asenjo, M. Jaafar, E. Carrasco y J.M. Rojo, *Phys. Rev. B*, (enviado) (2005).
- [22] S.P. Timoshenko y J.N. Goodier, en *Theory of Elasticity*, 3rd ed., (McGraw-Hill, New York, 1970).
- [23] D. Lorenz, A. Zeckzer, U. Hilpert, P. Grau, H. Johansen y H.S. Leipner, *Phys. Rev. B*, **67**, 172101 (2003).
- [24] A. Asenjo, M. Jafaar, V. Navarro y A. Mascaraque. Comunicación personal.
- [25] J.K. Gimzewski y R. Möller, *Phys. Rev. B*, **36**, 1284 (1987).
- [26] J.I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró y N. García y V.T. Binh, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1852 (1993).
- [27] L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K.W. Jacobsen y J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2251 (1994).

- [28] G. Rubio, N. Agraït y S. Vieira, Phys. Rev. Lett., **76**, 2302 (1996). A. Stalder y U. Dürig, Appl. Phys. Lett., **68**, 637 (1996).
- [29] C. Untiedt, G. Rubio, S. Vieira y N. Agraït, Phys. Rev. B, **56**, 2154 (1997).
- [30] G. Rubio-Bollinger, S.R. Bahn, N. Agraït, K.W. Jacobsen y S. Vieira, Phys. Rev. Lett., **87**, 026101 (2001); C. Untiedt, A.I. Yanson, R. Grande, G. Rubio-Bollinger, N. Agraït, S. Vieira y J.M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B, **66**, 085418 (2002); G. Rubio-Bollinger, C. de las Heras, E. Bascones, N. Agraït, F. Guinea y S. Vieira, Phys. Rev. B, **67**, 121407(R) (2003).
- [31] H. Ohnishi, Y. Kondo y K. Takayanagi, Nature (London), **395**, 780 (1998); Y. Kondo y K. Takayanagi, Science, **289**, 606 (2000); V. Rodrigues, T. Fuhrer y D. Ugarte, Phys. Rev. Lett., **85**, 4124 (2000); V. Rodrigues y D. Ugarte, Phys. Rev. B, **63**, 073405 (2001).
- [32] T.N. Todorov y A.P. Sutton, Phys. Rev. Lett., **70**, 2138 (1993); M. Sørensen, M. Brandbyge y K.W. Jacobsen, Phys. Rev. B, **57**, 5036 (1998); A. Nakamura, M. Brandbyge, L.B. Hansen y K.W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett., **82**, 1538 (1999); C. A. Stafford, D. Baeriswyl y J. Bürki, Phys. Rev. Lett., **79**, 2863 (1997); E.Z. da Silva, A.J.R. da Silva y A. Fazzio, Phys. Rev. Lett., **87**, 256102 (2001). F.D. Novaes, A.J.R. da Silva, E.Z. da Silva y A. Fazzio, Phys. Rev. Lett., **90**, 036101 (2003); P. Jelínek, R. Pérez, J. Ortega y F. Flores, Phys. Rev. B., **68**, 085403 (2003).
- [33] G. Cross, A. Schirmeisen, A. Stalder, P. Grütter, M. Tschudy y U. Düring, Phys. Rev. Lett., **21**, 4685 (1998); A. Schirmeisen, Ph.D. Thesis, (1999); Y. Sun, H. Mortensen, S. Schär, A.S. Lucier, Y. Miyahara, P. Grütter y W. Hofer, Phys. Rev. B, **71**, 193407 (2005).
- [34] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, (Oxford University Press, New York, 1993), p.251; S. Park y R. C. Barret en *Scanning Tunneling Microscopy*, edited by J.A. Stroscio y W.J. Kaiser, Methods of Experimental Physics Vol. 27, (Academic Press, San Diego, 1993), p.31.
- [35] K. Ogata, *Modern Control Engineering*, 4th ed., (Prentice Hall, New York, 2002); W. Bolton, *Control Engineering*, 2nd ed., (Addison Wesley Longman, 2000).

CAPÍTULO 7

Conclusiones

En este capítulo presentamos un resumen de las conclusiones más significativas del trabajo de investigación desarrollado durante esta tesis doctoral.

Hemos demostrado que el procedimiento experimental de nanoindentación mediante STM es idóneo para el estudio de los estadios iniciales de la plasticidad en la superficie de un metal como la del Au(001), puesto que permite generar defectos de forma reproducible y controlada, manteniendo una muy buena resolución. Hemos observado que como resultado de las nanoindentaciones se generan huellas permanentes en la superficie, que suelen ir acompañadas de configuraciones de dislocación a su alrededor. Más concretamente, hemos sido capaces de producir de forma individual e independiente las dos clases de configuraciones de dislocación observadas en esta superficie: mesas y semilazos helicoidales.

Haciendo uso de los resultados experimentales con STM y de la teoría de dislocaciones en el continuo hemos caracterizado en detalle tanto las estructuras de los dos tipos de defectos generados como su distribución espacial. Específicamente, hemos elaborado un modelo de dislocaciones, que nos ha permitido explicar que las terrazas de altura monoatómica observadas en la superficie de Au(001) en torno a las nanoindentaciones, son resultado del deslizamiento cruzado (cross-slip) de los

semilazos helicoidales en direcciones $\langle 110 \rangle$ a lo largo de planos $\{111\}$. Los escalones de estas terrazas son las trazas dejadas por los segmentos de dislocación helicoidal de estos semilazos en su deslizamiento.

Hemos propuesto la existencia adicional de un sistema de deslizamiento anómalo $\{100\}\langle 100 \rangle$ que permite dar una explicación de las terrazas diagonales que aparecen en la superficie de Au(001) según direcciones $\langle 100 \rangle$. Las condiciones concretas que favorecen este segundo sistema de deslizamiento están pendientes de más investigaciones tanto experimentales como teóricas, pero la presencia de la superficie parece tener una influencia significativa.

Hemos demostrado que las interacciones que en ocasiones tienen lugar entre los semilazos helicoidales y los escalones superficiales existentes previamente a la nanoindentación, implican mecanismos de dislocaciones como los anteriormente descritos.

Por otra parte, hemos comprobado que las mesas y los semilazos helicoidales resultan ser configuraciones muy estables a temperatura ambiente tanto en su estructura como en su localización espacial, con independencia de las condiciones de medida túnel. Hemos probado que se puede provocar el desplazamiento individual de ambos tipos de defectos mediante la introducción de tensiones mecánicas en sus proximidades. Dicha dinámica corrobora la existencia de un mecanismo de dislocaciones y reafirma la validez de los modelos de dislocaciones propuestos en este trabajo.

En combinación con experimentos de nanoindentación mediante AFM, hemos analizado los primeros fenómenos de plasticidad en la superficie de Au y hemos puesto de manifiesto que los primeros saltos en las curvas de fuerza frente a desplazamiento, observados en el régimen plástico de los experimentos de nanoindentación, corresponden a la aparición de huellas permanentes en la superficie y a la generación de configuraciones de dislocación en torno a las mismas. Mediante el empleo de esta segunda técnica experimental se ha confirmado la observación del mismo mecanismo de cross-slip para las terrazas formadas en la superficie de Au(111), así como su formación individual. Además, hemos determinado a partir de los experimentos de AFM y STM un valor de la tensión de cizalla umbral que provoca el deslizamiento de planos en el sólido y por tanto, que origina los primeros procesos de plasticidad. Dicho valor del orden de $\mu/2\pi$ está en buen acuerdo con el valor de la tensión de cizalla teórica de un cristal ideal, corroborando el diferente comportamiento mecánico de la superficie frente al volumen. Las superficies del Au(001) y del Au(111) son mucho más resistentes a la deformación plástica que sus respectivos volúmenes.

Las superficies deformadas por nanoindentación y las bombardeadas (a baja energía y en el rango de dosis medio y bajo) no muestran ser reactivas a la exposición de CO ni O₂ en el rango de presiones inferiores a 10⁻⁶ Torr y temperatura ambiente,

pero las características y la dinámica de ambos tipos de defectos resulta ser muy distinta. Hemos observado que además de la estabilidad temporal de las mesas y semilazos helicoidales, la reconstrucción superficial no parece ejercer ninguna función en la formación y posterior deslizamiento por nanoindentación de estos defectos. Sin embargo, los defectos producidos por bombardeo iónico evolucionan con el tiempo. Las islas de vacantes más pequeñas (de algún nanómetro) tienden a desaparecer y las de tamaño intermedio a coalescer. Hemos mostrado que al igual que en la formación de estas islas, la reconstrucción superficial es relevante en su posterior difusión. Hemos probado que estos mecanismos de difusión son complejos y con un carácter fuertemente anisótropo a lo largo de la dirección de la reconstrucción. Hemos constatado que en condiciones de medida túnel adecuadas, la propia punta del STM puede ir progresivamente eliminando el daño producido por el bombardeo, lo que nos permite analizar los distintos procesos físicos que tienen lugar durante su desaparición. De esta manera podemos identificar la importancia de los mecanismos difusivos en la formación y estabilidad de las estructuras generadas por bombardeo iónico, mientras que mediante nanoindentación, son los mecanismos de generación y posterior movimiento de dislocaciones, los responsables de la redistribución de materia en la superficie.

APÉNDICE A

Cuerpos sólidos en contacto: Teoría elástica de Hertz

Cuando dos cuerpos sólidos no conformes entran en contacto¹ lo hacen inicialmente en un único punto (o en ciertos casos a lo largo de una línea). Bajo la acción de la fuerza que cada uno de ellos ejerce sobre el otro (que se suele denominar 'carga'), se deforman en una región alrededor del primer contacto. De este manera, el área de contacto es finita, aunque pequeña comparada con las dimensiones de los dos cuerpos. La teoría de Hertz predice la forma del área de contacto, cómo aumenta de tamaño esta última con la carga aplicada y la distribución de tensiones en dicha región.

Primeramente, es necesario definir la geometría del problema. Se consideran dos sólidos en contacto en un punto que no es un punto singular de sus superficies². Este punto inicial es el origen del sistema de coordenadas (ver Figura A.1). Las dos superficies tienen en este punto un plano tangente común que elegiremos como

¹Las superficies no conformes al entrar en contacto no 'encajan' una en la otra, su contacto sin deformación se limita a un punto o una línea.

²Esto excluye, por ejemplo, el contacto de una punta cónica.

plano x-y, mientras que habrá dos semiejes positivos z_1 y z_2 , orientados en sentidos opuestos. Cada superficie tiene una topografía suave tanto a escala macroscópica como microscópica, de manera que se evitan contactos discontinuos o grandes variaciones locales de la presión de contacto. De este modo se puede escribir la ecuación de cada superficie en la forma [1]

$$z_1 = \xi_{\alpha\beta}^1 x_\alpha x_\beta \quad (\text{A.1})$$

y

$$z_2 = \xi_{\alpha\beta}^2 x_\alpha x_\beta \quad (\text{A.2})$$

donde se sobrentiende la suma respecto de los índices repetidos α y β (con dos valores posibles para cada índice, así $x_1=x$, $x_2=y$). $\xi_{\alpha\beta}$ es un tensor simétrico bidimensional que caracteriza la curvatura de la superficie (los valores principales del tensor $\xi_{\alpha\beta}^1$ son $1/2R_1$ y $1/2R'_1$ donde R_1 y R'_1 son los radios principales de curvatura en el punto de contacto de la superficie del primer sólido; y para el tensor $\xi_{\alpha\beta}^2$ son $1/2R_2$ y $1/2R'_2$).

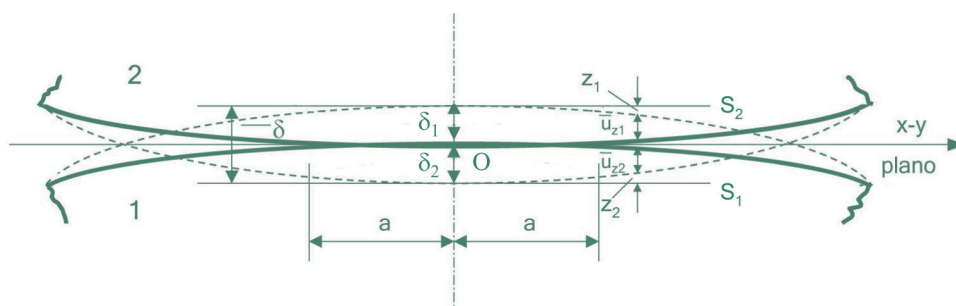


Figura A.1: Esquema gráfico de dos cuerpos elásticos en contacto, representados por dos superficies topográficamente suaves. Inicialmente el contacto se produce en un único punto O, origen del sistema de coordenadas. Las dos superficies tienen en este punto un plano tangente común que se elige como plano x-y. Perpendicularmente a este plano hay dos semiejes positivos z_1 y z_2 , orientados en sentidos opuestos. Al ser comprimidos los sólidos, el contacto se extiende a un área elipsoidal de semiejes a y b (y que puede reducirse a un círculo de radio a cuando una de las superficies es plana). Si no hubiera deformación, las dos superficies se habrían desplazado según las líneas discontinuas, una distancia total δ .

Supongamos que los dos cuerpos son comprimidos uno contra el otro, lo que tiene como resultado el acercamiento de los mismos una pequeña distancia δ , que

representa el desplazamiento total que habrían experimentado las dos superficies en ausencia de deformación (líneas discontinuas). La deformación³ cerca del punto de contacto hace que ambos cuerpos estén en contacto en una superficie pequeña, pero finita. \bar{u}_{z1} y \bar{u}_{z2} se definen como las componentes de los vectores de desplazamiento (a lo largo de los ejes z_1 y z_2) para puntos en las superficies de ambos cuerpos. Entonces, se ve directamente de la Figura A.1, que en todos los puntos de la región de contacto se cumple la igualdad

$$(z_1 + \bar{u}_{z1}) + (z_2 + \bar{u}_{z2}) = \delta \quad (\text{A.3})$$

o equivalentemente,

$$(\xi_{\alpha\beta}^1 + \xi_{\alpha\beta}^2)x_\alpha x_\beta + \bar{u}_{z1} + \bar{u}_{z2} = \delta \quad (\text{A.4})$$

Si elegimos como ejes x e y a los ejes principales del tensor $\xi_{\alpha\beta}^1 + \xi_{\alpha\beta}^2$ y designando con A y B los valores principales del tensor⁴, podemos reescribir la ecuación A.4 como

$$Ax^2 + By^2 + \bar{u}_{z1} + \bar{u}_{z2} = \delta \quad (\text{A.5})$$

Se designa por $p_z(x,y)$ a la presión o tensión entre los dos cuerpos deformados en la región de contacto. Fuera de dicha región $p_z=0$. Para determinar la relación existente entre $p_z(x,y)$ y los desplazamientos \bar{u}_{z1} y \bar{u}_{z2} es necesario previamente realizar una serie de consideraciones adicionales:

- Las superficies son continuas y no conformes.
- Cada sólido se considera como un semiplano infinito para el cálculo elástico, lo que implica que las dimensiones del área de contacto son pequeñas en comparación con las dimensiones de cada cuerpo y además, en relación con los radios de curvatura de las superficies.

³Es importante recalcar que esta deformación es reversible, ya que el fenómeno se considera elástico. Tras retirar la fuerza aplicada, dicha deformación desaparece.

⁴Los valores de A y B están relacionados con los radios de curvatura R_1 , R'_1 , R_2 y R'_2 de ambas superficies por las expresiones:

$$2(A+B) = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R'_2}$$

$$4(A-B)^2 = \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R'_1}\right)^2 + \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R'_2}\right)^2 + 2\cos 2\varphi \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R'_1}\right) \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R'_2}\right)$$

donde φ es el ángulo entre los ejes principales de cada superficie. Los radios de curvatura se consideran positivos si el centro de curvatura se encuentra dentro del cuerpo en cuestión y negativos, en caso contrario.

- Las deformaciones son pequeñas en el área de contacto (consecuencia de la suposición anterior) por lo que puede aplicarse la teoría lineal de la elasticidad.
- Se supone que no existe fricción entre ambas superficies.

Estas condiciones permiten utilizar las ecuaciones que dan los desplazamientos en medios continuos semiinfinitos sometidos a una carga distribuida (ecuaciones 2.7 del Capítulo 2). En este caso, nos interesa únicamente el desplazamiento normal (paralelo a la dirección de los semiejes z_1 y z_2) y para $z=0$, puesto que se consideran únicamente los puntos de la superficie de los dos sólidos. De este modo, las expresiones para los desplazamientos debidos a la distribución de tensiones normales $p_z(x,y)$ son:

$$\begin{aligned}\bar{u}_{z1} &= \frac{1 - (\nu_1)^2}{\pi E_1} \iint_{\Omega} \frac{p_z(x',y')}{r} dx' dy' \\ \bar{u}_{z2} &= \frac{1 - (\nu_2)^2}{\pi E_2} \iint_{\Omega} \frac{p_z(x',y')}{r} dx' dy'\end{aligned}\quad (A.6)$$

con $r = (x'^2 + y'^2)^{1/2}$. ν_1 , ν_2 , E_1 y E_2 son los coeficientes de Poisson y los módulos de Young de ambos cuerpos⁵. Como $p_z=0$ fuera de la región de contacto, la integración se extiende sólo a esta zona (denotada con la letra Ω).

Sustituyendo las expresiones A.6 en A.5 y definiendo el módulo de Young efectivo E^* como

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}\quad (A.7)$$

obtenemos que:

$$\frac{1}{\pi E^*} \iint_{\Omega} \frac{p_z(x',y')}{r} dx' dy' = \delta - Ax^2 - By^2\quad (A.8)$$

⁵ ν y E están relacionados con las constantes de Lamé λ y μ por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{E\sigma}{(1 - 2\sigma)(1 + \sigma)} \\ \mu &= \frac{E}{2(1 + \sigma)}\end{aligned}$$

A.1. Contacto entre una superficie esférica y un plano

Esta ecuación integral determina la distribución de tensiones p_z sobre la región de contacto. Esta ecuación es de la forma que habitualmente se encuentra en la teoría del potencial y se puede usar dicha analogía⁶ para resolverla. De hecho, la integral del primer miembro de A.8 es del tipo de integrales que dan el potencial creado por una distribución de cargas; y por otro lado, el potencial dentro de un elipsoide uniformemente cargado es una función cuadrática de las coordenadas. Estos razonamientos permiten deducir que la región de contacto de los dos cuerpos está limitada por una elipse de la forma

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (\text{A.9})$$

y que la distribución de tensiones $p_z(x,y)$ es:

$$p_z(x,y) = \text{const} \times \sqrt{\left(1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}\right)} \quad (\text{A.10})$$

La constante se elige de manera que la integral de la tensión sobre la superficie de contacto $\iint_{\Omega} p_z(x',y') dx'dy'$ sea igual a la carga total aplicada P , resultando que:

$$p_z(x,y) = \frac{3P}{2\pi ab} \sqrt{\left(1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}\right)} \quad (\text{A.11})$$

Dada esta distribución de tensiones en el área de contacto de los dos cuerpos (obsérvese que la tensión en el centro de la región de contacto es 3/2 veces la tensión media $P/\pi ab$), se pueden obtener los valores de A , B y δ mediante su sustitución en la ecuación A.8. Así, se tiene que la carga o fuerza aplicada P varía con el desplazamiento δ mediante la siguiente relación funcional:

$$P = \text{const} \cdot \delta^{3/2} \quad (\text{A.12})$$

A.1. Contacto entre una superficie esférica y un plano

Si consideramos el caso más simple de una superficie esférica en contacto con una superficie plana (similar a la punta túnel en contacto con la superficie de Au(001)) tenemos que $R_1=R'_1=R$, $R_2=R'_2=\infty$. El área de contacto será circular de radio a , y $A=B=1/2R$ de manera que A.4 se escribe como

⁶Este es el camino que siguió Hertz (1880) al reconocer el problema como análogo al de un potencial electrostático.

$$\bar{u}_{z1} + \bar{u}_{z2} = \delta - (1/2R)r^2 \quad (\text{A.13})$$

con $r=(x',y')$ y R , el radio de la esfera.

Para este caso, la distribución de tensiones resultante [2] es

$$p = p_0 \cdot (1 - (r/a)^2)^{1/2} \quad (\text{A.14})$$

y los desplazamientos normales (para $r \leq a$) vienen dados por la ecuación

$$\bar{u}_{z1,2} = \frac{1 - (\nu_{1,2})^2}{E_{1,2}} \frac{\pi p_0}{4a} (2a^2 - r^2) \quad (\text{A.15})$$

El valor de p_0 se obtiene de la integración de la distribución de tensiones a todo el área de contacto para dar la fuerza aplicada total P ,

$$P = \int_{\Omega} p_z(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} p_0 \pi a^2 \quad (\text{A.16})$$

Por tanto,

$$p_0 = \frac{3P}{2\pi a^2} \quad (\text{A.17})$$

es decir, el valor máximo en el centro del área de contacto circular es 3/2 veces el valor medio de tensión $P/\pi a^2$.

Sustituyendo el valor de los desplazamientos \bar{u}_{z1} y \bar{u}_{z2} en A.13, y haciendo uso del módulo de Young efectivo E^* (expresión A.7) tenemos la ecuación

$$\frac{\pi p_0}{4a E^*} (2a^2 - r^2) = \delta - (1/2R)r^2 \quad (\text{A.18})$$

de la cual podemos obtener los valores del radio de contacto a

$$a = \left(\frac{3PR}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (\text{A.19})$$

y del desplazamiento δ

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{9P^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.20})$$

Despejando la carga total P de la ecuación anterior tenemos la expresión más habitual para la fuerza de Hertz

A.1. Contacto entre una superficie esférica y un plano

$$P = \frac{4}{3}R^{1/2}E^*\delta^{3/2} \quad (\text{A.21})$$

La tensión media ($\bar{\sigma}$) normal aplicada se expresa según este modelo (empleando las ecuaciones A.19 y A.20) en la forma

$$\bar{\sigma} = \frac{P}{\pi a^2} = \frac{4E^* \delta}{3\pi a} \quad (\text{A.22})$$

Como ya se ha comentado anteriormente, δ hace referencia al desplazamiento total de ambas superficies, pero podemos obtener la distancia de desplazamiento debida únicamente a una de ellas. Esta cantidad para el desplazamiento de la superficie plana vamos a denominarla d y es igual a $\bar{u}_{z2}(0)$ (para $r=0$).

El cociente entre ambos desplazamientos $\bar{u}_{z2}(0)/\bar{u}_{z1}(0)$ es una constante κ e igual a

$$\frac{\bar{u}_{z2}(0)}{\bar{u}_{z1}(0)} = \frac{1 - \nu_2^2}{1 - \nu_1^2} \times \frac{E_1}{E_2} = \kappa \quad (\text{A.23})$$

Además, para $r=0$ la suma de ambos desplazamientos es δ , lo que permite expresar d en función de δ y κ ,

$$d = \frac{\delta}{1 + \frac{1}{\kappa}} \quad (\text{A.24})$$

de manera que el desplazamiento d en la superficie plana será

$$d = \frac{1}{1 + \frac{1}{\kappa}} \left(\frac{9P^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3} \quad (\text{A.25})$$

Bibliografía

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz en *Theory of Elasticity*, (Pergamon, New York, 1959), p.36.
- [2] K.L. Johnson en *Contact Mechanics*, (Cambridge University Press, 1985), p.84.

APÉNDICE B

Deslizamiento de planos y dislocaciones

Los monocristales se deforman por deslizamiento (*slip*) de planos, normalmente compactos, en direcciones compactas. La dirección de deslizamiento en conjunción con el plano de deslizamiento constituyen lo que se denomina el sistema de deslizamiento del cristal¹. Con la aparición de la teoría de dislocaciones, la dirección y el plano de deslizamiento fueron asociados, respectivamente, con el vector de Burgers y el plano de deslizamiento (*glide plane*) de dislocaciones móviles (*gliding dislocations*). Las líneas macroscópicas de deslizamiento se producían por conjuntos de dislocaciones con el mismo vector de Burgers. Los estudios de microscopía electrónica en los años 50 y 60 confirmaron esta suposición.

A la hora de analizar el deslizamiento podemos optar entonces por dos descripciones alternativas. Vamos a demostrar, para el caso en que los vectores de Burgers y tangente no son colineales, que estas dos descripciones son equivalentes (aun-

¹Los monocristales suelen tener un sistema de deslizamiento primario o predominante, que suele corresponder a los planos más compactos, donde la distancia interplanar es menor. En distintas condiciones experimentales, diferente rango de tensiones o temperaturas, pueden aparecer otros sistemas de deslizamiento.

que dicha equivalencia es general). En la primera descripción, más macroscópica, la magnitud responsable del deslizamiento es la tensión de cizalla eficaz (*resolved shear stress*) σ_{ef} definida como:

$$\sigma_{ef} = (\sigma \cdot \vec{n}) \cdot \hat{b} \quad (B.1)$$

donde \vec{n} y \hat{b} , indican la normal al plano de deslizamiento y el vector unitario en la dirección de deslizamiento.

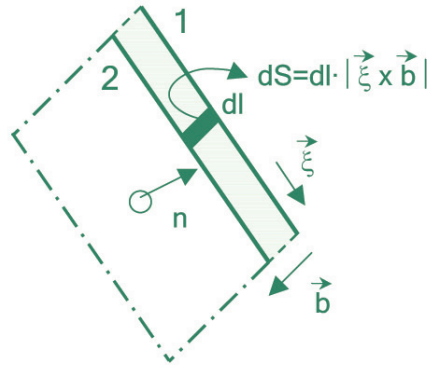


Figura B.1: Esquema que muestra un segmento de dislocación, de vector de Burgers \vec{b} y vector unitario tangente $\vec{\xi}$ y el plano de deslizamiento correspondiente. Por acción del campo de tensiones σ , la dislocación se mueve según la dirección del vector de Burgers. Equivalentemente, se produce el deslizamiento del plano de normal \vec{n} , según la dirección del vector unitario de deslizamiento \hat{b} que es paralelo a la dirección del vector de Burgers \vec{b} .

La fuerza dF' , que actúa sobre una sección de plano de deslizamiento, se determina haciendo uso de la tensión de cizalla eficaz. El área de dicha sección (ver Figura B.1) es:

$$dS = dl \cdot |\vec{\xi} \times \vec{b}| \quad (B.2)$$

Por tanto, la fuerza resultante dF' se expresará como:

$$dF' = dl(\sigma \cdot \vec{n}) \cdot \hat{b} \cdot |\vec{\xi} \times \vec{b}| \quad (B.3)$$

Dado que la normal al plano de deslizamiento se define por $\vec{n} = \frac{\vec{\xi} \times \vec{b}}{|\vec{\xi} \times \vec{b}|}$, tenemos que la fuerza dF' resulta ser:

$$dF' = dl \cdot (\sigma \cdot (\vec{\xi} \times \vec{b})) \cdot \hat{b} = dl \cdot \hat{b} \cdot (\sigma \cdot (\vec{\xi} \times \vec{b})) \quad (B.4)$$

En la segunda descripción, se emplea el concepto de fuerza sobre una dislocación. La fuerza $d\vec{F}$ que se ejerce sobre una dislocación con vector de Burgers \vec{b} y vector tangente $\vec{\xi}$, paralelo a la línea de la dislocación, se obtiene haciendo uso de la expresión de Peach y Koehler

$$d\vec{F} = dl \cdot (\vec{b} \cdot \sigma) \times \vec{\xi} \quad (B.5)$$

La fuerza según la dirección de deslizamiento, indicada por el vector unitario $\hat{b} = \frac{\vec{b}}{|\vec{b}|}$ es:

$$dF = dl \cdot ((\vec{b} \cdot \sigma) \times \vec{\xi}) \cdot \hat{b} = dl \cdot \hat{b} \cdot ((\vec{b} \cdot \sigma) \times \vec{\xi}) \quad (B.6)$$

Demostramos que ambas expresiones B.6 y B.4 de las fuerzas son equivalentes. Empleando la expresión vectorial $\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B} \cdot (\vec{C} \times \vec{A})$ tenemos que la expresión de dF , dada por B.6 se transforma en:

$$dF = dl \cdot \hat{b} \cdot ((\vec{b} \cdot \sigma) \times \vec{\xi}) = dl \cdot (\vec{b} \cdot \sigma) \cdot \vec{\xi} \times \hat{b} = dl \cdot \hat{b} \cdot \sigma \cdot (\vec{\xi} \times \vec{b}) \quad (B.7)$$

donde se ha hecho uso de la igualdad $\vec{b} = |\vec{b}| \cdot \hat{b}$ en el último paso. Como puede verse la ecuación B.7 resulta ser la misma que B.4.