

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Estudio de la interfase electroquímica por STM

Autor: Martín Hernández, Heriberto

**Directores: Alberto Hernández Creus,
Pilar Carro Reglero
y Roberto C. Salvarezza**

Departamento de Química y Física

En estas líneas deseo expresar todo mi agradecimiento a todas aquellas personas que han contribuido, de una u otra manera, en la consecución de esta Tesis Doctoral. Así, agradezco sinceramente a los Doctores D. Alberto Hdez. Creus, D^a. Pilar Carro Reglero y D. Roberto C. Salvarezza, su instructiva dirección, la confianza que depositaron en mí desde el primer momento, y su cariño.

Deseo mostrar mi agradecimiento al Dr. D. Alejandro Arvía y a la Dra. D^a. Susana Marchiano por las atenciones recibidas durante mi estancia en el INIFTA de La Plata (Argentina).

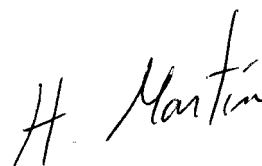
También quiero agradecer a los Doctores D^a. M^a Elena Vela y D. Gustavo Andreasen, y a los Licenciados D. Omar Azzaroni y D^a. Carolina Vericat, el que hayan compartido conmigo algunos de sus excelentes resultados.

Agradezco a los Doctores D. Agustín Arévalo Medina, D. Sergio González González, y a todo el Departamento de Química Física de esta Universidad, la colaboración prestada durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Por el apoyo económico prestado en forma de becas, quiero mostrar mi agradecimiento tanto al Gobierno Canario como a la Universidad de La Laguna.

Finalmente, deseo agradecer a la Licenciada D^a. M^a Begoña Hernández Padrón su colaboración, así como sus interesantes sugerencias, en la revisión de este manuscrito.

La Orotava, 30 de Abril de 2001.



Fdo.: Heriberto Martín Hernández

*Dedico todo este trabajo
a la memoria del
Dr. D. Santiago Martín Krijer*

Índice

1 Introducción	1
2 Microscopía de Efecto Túnel	11
2.1 Introducción	11
2.2 Historia del STM	14
2.3 Teoría de la Microscopía de Efecto Túnel	16
2.4 Modos de Operación	28
2.5 Componentes del STM	30
2.5.1 Unidad de STM	31
Cabeza de STM	32
Base de la Muestra	38
Base del STM	39
2.5.2 Controlador	39
2.5.3 Estación de Trabajo	40
2.6 Aislamiento de la Vibración	42
2.7 Calibración del STM	43
2.8 Aplicación de la STM al Estudio de la Interfase Electroquímica	46
2.8.1 STM <i>ex situ</i>	46
2.8.2 STM <i>in situ</i> Electroquímico (ECSTM)	47
3 Electrodeposición de Metales	53
3.1 Introducción	53
3.2 Etapas de Electrodeposición	54
3.3 Dos Tipos de Electrodeposición: OPD y UPD	56
3.4 Formación Electroquímica de una Fase	58
3.4.1 Termodinámica	58
3.4.2 Aspectos Microscópicos de Formación de una Fase	61
3.4.3 Cinética de Nucleación	62
3.4.4 Difusión Superficial	64
3.5 Nucleación y Crecimiento de Monocapas	68

3.5.1 Nucleación y Crecimiento 2D bajo Control no Difusivo	68
3.5.2 El Problema del Solapamiento de Núcleos: Teorema de Avrami	70
3.6 Nucleación y Crecimiento Tridimensional	74
3.6.1 Nucleación y Crecimiento 3D bajo Control no Difusivo	74
3.6.2 Nucleación y Crecimiento 3D bajo Control Difusivo	76
3.7 Mecanismos de Crecimiento Metálico	84
4 Crecimiento de Fractales	87
4.1 Introducción	87
4.2 El Área de las Superficies Irregulares	90
4.3 El Perímetro de las Superficies Irregulares	93
4.4 Las Tres Dimensiones	95
4.5 Fractales Autosimilares	96
4.6 Relación entre Perímetro, Área y Volumen de Fractales Autosimilares	103
4.7 Fractales Autoafines	104
4.8 Agregación Limitada por Difusión (DLA)	107
5 Electrodeposición de Au sobre HOPG	111
5.1 Introducción	111
5.2 Aspectos Experimentales	116
5.2.1 Reactivos y Disoluciones	116
5.2.2 Celdas y Electroodos	117
5.2.3 Instrumentación Electroquímica	118
Potenciostato	118
Programador-Generador de Señales	118
Multímetro Externo	118
Registrador XYt	118
5.2.4 Electrodepósitos	118
5.2.5 STM	119
5.3 Estudio del Sustrato	120
5.3.1 Características Generales	120
5.3.2 Caracterización Electroquímica	122

5.3.3 Caracterización por STM	123
5.4 Influencia del Potencial en la Electrodeposición de Au sobre HOPG	126
5.4.1 Resultados Electroquímicos	126
5.4.2 Análisis de las Imágenes STM	130
Imágenes STM a $E = 0.50$ V	131
Imágenes STM a $E = -0.10$ V	134
Imágenes STM en el Rango de Potencial -0.10 V $< E < 0.50$ V	139
Dimensión Fractal y Morfología de los Depósitos	143
5.4.3 Proceso de Electrodeposición de Au sobre C(0001)	144
5.4.4 Mecanismos más Probables de Crecimiento	146
5.4.5 Origen de la Anisotropía en la Difusión Superficial	150
5.4.6 Potencial Eléctrico y Difusión Superficial Anisotrópica	154
5.5 Influencia de los Aditivos en la Electrodeposición de Au sobre HOPG	156
5.5.1 Resultados Electroquímicos	157
5.5.2 Imágenes STM en Presencia de Ácido Cítrico y Cloruro	157
5.5.3 Reconstrucción de Au(111) en Presencia de Ácido Cítrico	159
5.5.4 Influencia del Ácido Cítrico en el Crecimiento de Islas de Au	162
5.5.5 Influencia del Cloruro Sódico en el Crecimiento de Islas de Au	163
5.5.6 Factor de Forma y Energía de Activación para la Difusión Superficial	163
5.6 Influencia de la Temperatura y el Flujo en la Electrodeposición de Au sobre HOPG	166
5.6.1 Resultados Electroquímicos	167
5.6.2 Análisis de las Imágenes STM	168
Morfología de las Islas de Au	168
Evolución del Tamaño de las Islas de Au	171
Densidad de Islas de Au	172
5.6.3 Determinación de la Barrera de Energía para la Difusión Superficial de Adátomos de Au durante la Electrodeposición de Au sobre C(0001)	174
Posibles Contribuciones al Crecimiento Electroquímico de las Islas de Au	174
Barreras de Energía para la Difusión Superficial de Adátomos de Au	175
5.6.4 Cinética de Ramificado Dendrítico	177
6 Crecimiento de Superficies	179

6.1	Introducción	179
6.2	Escalado Dinámico: Conceptos Básicos	181
6.2.1	Exponentes de Escalado	181
6.2.2	Escalado Dinámico	184
6.2.3	Correlaciones	185
6.3	Principios de Simetría	186
6.4	Modelos Básicos de Crecimiento	189
6.4.1	Deposición al Azar	189
6.4.2	Deposición al Azar con Relajación Superficial: Ecuación Edwards-Wilkinson (EW)	192
	Deducción de los Exponentes de Escalado de la Ecuación EW	195
6.4.3	Deposición Balística: Ecuación de Kardar, Parisi y Zhang (KPZ)	196
6.4.4	Difusión Superficial	199
6.4.5	Difusión Superficial con Efectos no Lineales	203
6.4.6	Ecuación de Kuramoto-Sivashinsky	204
7	Evolución de la Interfase Sólido/Líquido: Dealeado del β-latón	206
7.1	Introducción	206
7.2	Aspectos Experimentales	208
7.3	Resultados	210
7.3.1	Datos Electroquímicos	210
	Medidas de Potencial a Circuito Abierto de β -latón en Disolución Acuosa 0.5 M de Cloruro Sódico	210
	Datos Voltamétricos	211
	Cronoamperogramas	213
7.3.2	Datos del Análisis SEM y EDAX	214
7.3.3	Resultados de las Imágenes STM <i>in situ</i>	215
	Secuencia de Imágenes STM	215
	Cinética de Crecimiento de las Islas de Cu	217
7.3.4	Análisis de Escalado Dinámico	219
7.3.5	Simulaciones Monte Carlo	220
7.4	Discusión	224

7.4.1 Dealeado Espontáneo de β -latón en Disolución Acuosa 0.5 M de Cloruro Sódico	224
7.4.2 Dealeado de β -latón Asistido por el Potencial	227
Primeras Etapas de Dealeado ($t < t_1$)	227
Dealeación de β -latón durante $t_1 < t < t_c$ y $t > t_c$	227
7.4.3 Energía de Activación Experimental	229
7.4.4 Evolución de la Interfase y Engrosamiento	230
Régimen de Rugosidad Estable	230
Régimen de Rugosidad Inestable	232
8 Monocapas Auto-Ensambladas	235
8.1 Estado Actual del Tema	235
8.2 SAMs de Tioles sobre Metales	238
8.3 SAMs de Tioles sobre Au	239
8.3.1 Cinética de Formación de Monocapas de Alcanotioles sobre Au	240
8.3.2 Estructura de las Monocapas de Alcanotioles sobre Au	241
8.3.3 SAMs de Alcanotioles y Derivados sobre otros Metales	248
8.4 Propiedades Electroquímicas	250
8.4.1 Desorción Electroquímica	250
9 Electrodesorción de SAMs de S y Tioles sobre Au(111)	253
9.1 Introducción	253
9.2 Aspectos Experimentales	253
9.3 Electrodesorción de SAMs de S sobre Au(111)	255
9.3.1 Resultados	255
9.3.2 Electrodesorción de la red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° de S: Simulación Numérica	258
9.3.3 Electrodesorción de la red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° de S: Simulación Monte Carlo	263
9.4 Electrodesorción de SAMs de Alcanotioles sobre Au(111)	265
9.4.1 Resultados	265
9.4.2 Electrodesorción de la red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° de Tioles: Simulación Monte Carlo	269
9.5 Electrodesorción de SAMs de Tioles Carboxilados	273

9.5.1 Resultados	275
9.5.2 Electrodesorción de la red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° de Tioles Carboxilados:	
Simulación Numérica	282
10 Conclusiones	284
Anexo 1 Simulación Monte Carlo	287
A1.1 Historia del Método Monte Carlo	287
A1.2 Método Monte Carlo	288
A1.3 Integración Monte Carlo	290
A1.4 Método Metropolis	291
Anexo 2 Reconstrucción Superficial de Au	293
A2.1 Introducción	293
A2.2 Reconstrucciones Superficiales de Au	293
A2.3 Preparación de las Reconstrucciones Superficiales de Au	294
A2.4 Caracterización de las Superficies Reconstruidas de Au	295
Anexo 3 Núcleos 1.0	298
A3.1 ¿Qué es Núcleos 1.0?	298
A3.2 ¿Cómo utilizar Núcleos 1.0?	299
A3.3 ¿Cómo obtener Núcleos 1.0?	300
Anexo 4 Nomenclatura de Estructuras Superficiales	301
A4.1 Introducción	301
A4.2 Celda Unidad de Superficie	301
A4.2.1 Cara (100)	302
A4.2.2 Cara (110)	303
A4.2.3 Cara (111)	303
A4.3 Estructuras Superficiales	304
A4.3.1 Notación de Wood	304
A4.3.2 Notación Matricial	309

1 Introducción

En Marzo de 1981, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel observaron por primera vez, en el *IBM Zurich Research Laboratory*, la existencia de una corriente de electrones que cruzaba por efecto túnel el vacío existente entre la superficie de una muestra de platino y una punta muy fina de tungsteno situada muy cerca [1.1]. La combinación de este fenómeno con la posibilidad de mover de forma extraordinariamente controlada la punta de tungsteno en las tres direcciones del espacio por toda la superficie de la muestra, permitió generar *el mapa* de intensidad de corriente túnel con una enorme precisión. Tanta, que se podía visualizar una imagen proporcional a los detalles estructurales de la superficie de la muestra a nivel atómico. Con ello, el Microscopio de Efecto Túnel y por extensión, la Microscopía de Efecto Túnel, STM, había nacido. Desde entonces hasta ahora, su desarrollo imparable y las diferentes aplicaciones conseguidas para multitud de posibilidades, ha configurado todo un grupo de técnicas denominadas genéricamente Microscopías de Barrido de Sonda, SPM, entre las que destaca muy especialmente la Microscopía de Efecto Túnel, STM, y la Microscopía de Fuerzas Atómicas, AFM. Por su importante aportación científica, Binnig y Rohrer recibieron en 1986 el Premio Nóbel de Física.

Ya alrededor de 1991, es decir solo diez años más tarde de su puesta a punto experimental, era prácticamente imposible presentar una visión completa de todo el trabajo hecho, tanto experimental como teórico, usando la Microscopía de Efecto Túnel y sus diferentes aplicaciones y naturalmente, hacerlo hoy, supone una mayor dificultad que entonces.

En términos generales la microscopía STM se aplica con éxito en 5 grandes áreas: i) estructura de la superficies limpias, con especial incidencia en metales y semiconductores; ii) comportamiento de especies atómicas y/o moleculares adsorbidas sobre la superficie de otros sustratos; iii) muestras de carácter biológico (en donde quizás como técnica nanoscópica es superada por otras como las diversas Microscopías de Fuerzas Atómicas, AFM); iv) modificación superficial a escala nanométrica: nanomodificación, nanolitografía,

[1.1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* 40, 178 (1982); *Physica*, 109 y 110B, 2075 (1982); *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57 (1982); G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, 55, 726 (1982); *Physica*, 127B, 37 (1984).

nanofabricación, nanotecnología [1.2] etc. y v) estudios realizados bajo condiciones de control electroquímico (STM *in situ*) en donde se replantean de nuevo todas las áreas anteriores y son especial objeto de la presente Tesis.

A modo de resumen breve y por citar al menos los primeros estudios, podemos decir que el STM se comenzó aplicando para la elucidación de la superficie reestructurada del Si (111)-(7x7) [1.3], cuestión que había permanecido incierta durante casi 20 años. Inmediatamente después, el STM fue aplicado principalmente en la obtención de imágenes que revelaran los detalles estructurales topográficos de las superficies limpias de monocristales de metales, en especial aquellos metales que reconstruyen con facilidad, y diferenciando los distintos planos cristalográficos: Au, Pt, Ir, Al, Cu, Ni, Ag y Cr [1.4]. Todo ello se simultaneó con los primeros estudios de aleaciones Cu-Al, Al-Co-Cu, Al-Cu-Fe [1.5], así como depósitos de metales sobre metales como Au sobre Ni(111) y Ag o Ni sobre Au (111) [1.4] etc.

Al mismo tiempo que se establecían estos trabajos de carácter topológico, se ampliaban los estudios a los fenómenos de dinámica superficial: difusión superficial de adátomos de un metal sobre la superficie de una muestra del mismo metal o de otro, formación y/o desplazamiento de escalones monoatómicos o de defectos cristalográficos en general, influencia de la temperatura en los fenómenos de reconstrucción superficial, transiciones de fase, de orden-desorden, magnéticas, de rugosidad etc. Además, no debemos dejar de mencionar todos los trabajos realizados no bajo la forma de obtención y análisis de imágenes topográficas de la superficie de metales, sino como técnica espectroscópica. El STM es en realidad un instrumento muy sensible a la densidad local de estados electrónicos (LDOS) de los átomos de la superficie, por tanto, a partir de la variación de la intensidad de corriente túnel con el potencial aplicado para cada punto de la muestra, se accede a valiosa información sobre la energía de los estados electrónicos vacíos y ocupados [1.6].

[1.2] *Electrochemical Nanotechnology*, Ed. W.J. Lorenz and W. Plieth, Wiley-VCH, Weinheim (1998).

[1.3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 50, 120 (1983)

[1.4] H.J. Güntherodt y R. Wiesendanger (Eds.) *Scanning Tunneling Microscopy I*, p. 25 y sus referencias, Springer-Verlag (1994).

[1.5] Chunli Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*, p. 150 y sus referencias; Springer-Verlag (1995).

[1.6] R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* 56, 1972 (1986).

Otra importante parcela de aplicación del STM, además de la observación directa de superficies metálicas, son los estudios sobre la estructura superficial de materiales semiconductores y de materiales laminados. Entre los primeros, aparte de los estudios sobre Si reconstruido ya mencionados, destacan los correspondientes sobre Ge [1.7], GeSi [1.8], GaAs [1.9] y AlGaAs [1.10]. Todos ellos contemplan una gran variedad de diferentes planos cristalográficos. Entre los segundos destaca muy especialmente el grafito, dado la enorme facilidad de su manejo y uso como muestra para la calibración, la bondad y la sensibilidad de un STM, y también destacan especialmente los dicalcogenuros de metales de transición, TMD [1.11]. Estos sistemas presentan una estructura trilaminada: la base y la cubierta están formadas por la combinación S, Se o Te con un metal de transición (Ti, V, Nb, Mo, Ta, W etc.) en una combinación genérica MeX_2 , siendo la capa intermedia del metal de transición. El interés de estos materiales consiste en que en función de su composición, son desde el punto de vista eléctrico desde perfectos aislantes (HfS_2) a semiconductores (MoS_2), semimetales (WTe_2) y hasta verdaderos metales (NbS_2).

Dentro del capítulo de la adsorción de átomos o moléculas sobre sustratos, los primeros estudios fueron la adsorción de O sobre monocristales de Cu [1.12], Ag [1.13], Al [1.14] y Co [1.15]; adsorción de H sobre monocristales de Ni [1.16]; adsorción de S sobre monocristales de Cu [1.17], Ni [1.18], Mo [1.19], Pt [1.20], Pd [1.21] o Ru [1.22]; adsorción

[1.7] R.S. Becker, J.A. Golovchenko, B.S. Swarzebtruber, *Phys. Rev. Lett.*, 54, 2678 (1985).

[1.8] R.S. Becker, J.A. Golovchenko, B.S. Swarzebtruber, *Phys. Rev. B*, 32, 8455 (1985).

[1.9] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, J. Tersoff, A.P. Feinn, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1192 (1987).

[1.10] O. Albrektsen, D.J. Arent, H.P. Meier, H.W.M. Salemink, *Apply. Phys. Lett.*, 57, 31 (1990).

[1.11] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Adv. Phys.*, 18, 193 (1969).

[1.12] F. Besenbacher, K. Mortensen, *Europhys. News*, 21, 1 (1990).

[1.13] T. Hashizume, M. Taniguchi, K. Motai, H. Lu, K. Tanaka, T. Sakurai *Ultramicroscopy*, 42-44, 553 (1992).

[1.14] H. Brune, J. Wintterlin, R.J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 624 (1992).

[1.15] R. Koch, E. Schwarz, K. Schmidt, B. Burg, K. Christmann, K.H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1047 (1993).

[1.16] L.P. Nielsen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, I. Steengard, *Phys. Rev. B*, 44, 13156 (1991).

[1.17] L. Ruan, I. Stensgaard, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, *Ultramicroscopy*, 42-44, 498 (1992).

[1.18] A. Partridge, G.J. Tatlock, F.M. Leibsle, C.F. Flipse, G. Hörmandinger, J.B. Pendry, *Phys. Rev. B*, 48, 8267 (1993).

[1.19] J.C. Dunphy, P. Sautet, D.F. Ogletree, M.B. Salmeron, *J. Vac. Sci. Technol.*, A11, 1975 (1993).

de I sobre Pt [1.23]; de Cl sobre Cu [1.24] y un largo etc., en donde habría que distinguir los casos de simple adsorción de los de adsorbatos, de los de aquéllos que además inducen reconstrucción del sustrato. Entrarían asimismo en este apartado, los estudios de crecimiento por vía no electroquímica de núcleos (nucleación y crecimiento), y de *clusters* de metales sobre sustratos monocristalinos metálicos, tanto homogéneos como heterogéneos. Dentro de este apartado resulta sencillamente imposible dar una lista de los trabajos publicados. En general en estos trabajos se estudian fenómenos de mecanismos de nucleación, de tamaño crítico de cluster, de difusión de adátomos *entre* terrazas y *en* terrazas (*inter* e *intralayer diffusion*), de barreras energéticas para cruzar escalones, de crecimiento de islas bidimensionales, de difusiones superficiales anisotrópicas, etc.

Los primeros estudios hechos sobre adsorción de moléculas, no tuvieron mucho éxito. Así, en el caso del CO sobre Pt [1.25], se observaba la reestructuración provocada, pero no la molécula. La situación mejoró rápidamente con estudios como CO sobre Rh [1.25], ftalocianinas sobre Ag [1.26], benceno y CO conjuntamente sobre Rh [1.27], naftaleno sobre Pt [1.28], y multitud de moléculas orgánicas de todo tipo: cristales líquidos [1.29], series homólogas de cianobifenilos [1.30], naftaleno y sus isómeros [1.31], polímeros, alquilderivados de cadena larga, hidrocarburos, alcoholes, ácidos grasos, fullerenos, películas de Langmuir-Blodgett y un larguísimo etc., sin olvidar los estudios sobre reacciones químicas, sobre superficies en metales y en semiconductores [1.4, 1.5].

[1.20] F. Maurice, P. Marcus, *Surf. Sci.*, 262, L59 (1992).

[1.21] D. Bürgler, G. Tarrach, T. Schaub, R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt, *Phys. Rev. B*, 47, 9963 (1993).

[1.22] D. Heuer, T. Müller, G. Pfnür, U. Köhler, *Surf. Sci. Lett.*, 297, L61 (1993).

[1.23] R. Vogel, H. Baltruschat, *Faraday Discuss.*, 94, 317 (1992).

[1.24] K. Motai, T. Hashizume, H. Lu, D. Jeon, T. Sakurai, H.W. Pickering, *Appl. Surf. Sci.*, 67, 246 (1993).

[1.25] R.J. Behm, W. Soler, E. Ritter, G. Binnig, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 228 (1986); E. Ritter, R.J. Behm, G. Potsche, J. Wintterlin, *Surf. Sci.*, 181, 403 (1987).

[1.26] J.K. Gimzewski, E. Stoll, R.R. Schlittler, *Surf. Sci.*, 181, 267 (1987).

[1.27] H. Ohtani, R.J. Wilson, S. Chiang, C.M. Mate, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2398 (1988).

[1.28] V.M. Hallmark, S. Chiang, J.K. Brown, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 48 (1991).

[1.29] T. Sleator, R. Tycko, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 1418 (1988).

[1.30] D.P.E. Smith, J.K.H. Horber, G. Binnig, H. Nejh, *Nature*, 344, 641 (1990).

[1.31] S. Chiang, V.M. Hallmark, K.P. Meinhardt, K. Hafner, *Proc. Conf. STM'93, J. Vac. Sci. Technol.*, B12, 1957 (1994).

La aplicación de la Microscopía de Efecto Túnel a problemas estructurales de la interfase electrodo-disolución, es uno de los campos en donde el STM ha producido y sigue provocando resultados muy interesantes en muchos aspectos. Dado que tanto la reacción de transferencia de carga, como el proceso de acumulación de carga capacitativa de la doble capa eléctrica, ocurren en el intervalo de muy pocos diámetros atómicos en la superficie del electrodo y además, una parte muy importante de las características de ambos procesos dependen directamente del estado y propiedades de dicha superficie, la combinación de un instrumento como el STM, con resolución atómica, con todas las técnicas electroquímicas convencionales, se ha convertido en una potente fuente de estudio, análisis, caracterización y seguimiento, de casi todos los problemas relacionados con la interfase electroquímica. Las propiedades específicas de una interfase electrodo/disolución y su reactividad electroquímica, se correlacionan con la estructura detallada a niveles de disposición atómica y/o molecular en la interfase, lo cual es algo que un STM puede en principio resolver. Como resultado, es posible correlacionar las propiedades electroquímicas con estructuras.

Desde el punto de vista operativo, la Microscopía de Efecto Túnel en su aplicación a problemas de las interfases electrodo/disolución, puede aplicarse bajo dos formas: STM *ex situ*, en donde las muestras son observadas al aire o bajo condiciones de atmósfera controlada, y STM *in situ*, en donde al mismo tiempo que la muestra es observada, forma parte de una celda electroquímica bajo control potencioestático o galvanostático. Ambas formas presentan sus particulares ventajas y desventajas según el tipo de problema que se desea abordar. Por ejemplo, en el primer caso hay que ser muy cuidadoso con la manipulación de la muestra mientras es transferida desde el sistema electroquímico al microscopio. Este paso puede que dañe, deteriore o modifique de alguna manera el electrodo. Este problema se obvia, en principio, trabajando bajo modo *in situ*. Sin embargo, si lo que se desea es estudiar las etapas avanzadas de procesos electroquímicos, como por ejemplo en el crecimiento de electrodeósitos a altas sobretensiones (es decir en condiciones muy alejadas del equilibrio), los estudios *in situ* no son cómodos.

Las aplicaciones realizadas hasta ahora por STM a problemas electroquímicos, ocupan una lista enorme de trabajos publicados y revisiones. Prácticamente todos los estudios abordados por vía no electroquímica encuentran en el STM para interfases electroquímicas, un camino aún más interesante y experimentalmente más accesible de estudio donde, además,

aparece la posibilidad de abordarlos desde bajo condiciones de equilibrio hasta lejos de éste, y siempre bajo control del potencial eléctrico del sistema.

Así, hay que destacar principalmente los trabajos realizados sobre muestras metálicas: superficies limpias, metales cubiertos por sus óxidos, reconstrucción y reestructuración de caras de monocristales, adsorción de iones sobre metales, nucleación y crecimiento, deposición a sub-potenciales, *upd*, crecimiento masivo, *opd*, corrosión metálica, disolución selectiva en aleaciones binarias, estudios sobre semiconductores, adsorción molecular, desarrollo e inhibición de rugosidad, difusión superficial, formación y estructuración de monocapas autoorganizadas, SAMs, modificación de electrodos y un largo etcétera. Se pueden encontrar muy buenos resúmenes de estas aplicaciones por diversos autores, entre los cuales reseñamos como más importantes los de Hill [1.32], Arvia [1.33], Kolb [1.34], Siegenthaler y Christoph [1.35], Christensen [1.36], Sonnenfeld [1.37], Siegenthaler [1.38] y muy especialmente Gerwith y Niece [1.39].

En la presente tesis, se abordan por aplicación directa de la Microscopía de Efecto Túnel a la interfase electroquímica, tres estudios de especial incidencia en algunos de los campos mencionados anteriormente: i) la nucleación y crecimiento lejos del equilibrio de un metal sobre grafito HOPG; ii) la electrodisolución selectiva, dealado, de una aleación binaria de interés industrial y iii) la formación y caracterización de monocapas autoorganizadas, SAM, de tioles y derivados de los mismos sobre monocristales de Au(111).

Cada uno de los estudios realizados tiene en sí mismo un gran interés tanto teórico como experimental y abre además las posibilidades de aplicaciones a muchos otros campos.

[1.32] G.T.R.I. Cataldi, I.G. Blackham, G.A.D. Briggs, J.B. Pethica, H.A.O. Hill, *J. Electroanal. Chem.*, 290, 1 (1990).

[1.33] A.J. Arvia, *Surf. Sci.*, 181, 78 (1987).

[1.34] D.M. Kolb, R.J. Nichols, R.J. Behm, *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology*, NATO ASI Series C; Kluwer Academic, Dordrecht, vol. 355, pp. 275-292 (1992).

[1.35] H. Siegenthaler, R. Christoph, *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, R.J. Behm, N. García, H. Rohrer eds., NATO ASI Series E; Kluwer Academic, Dordrecht, vol. 184, pp. 315-333 (1990).

[1.36] P.A. Christensen, *Chem. Soc. Rev.*, 21, 197 (1992).

[1.37] R. Sonnenfeld, J. Scheneir, P.K. Hansma, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 21, 1-28 (1990).

[1.38] H. Siegenthaler, *Scanning Tunneling Microscopy II*, R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt, Eds., Springer Series in Surfaces Sciences, Springer-Verlag, Berlin, vol. 28, pp. 7-49 (1992).

[1.39] A.A. Gerwith, B.K. Niece, *Chem. Rev.*, 97, 1129-1162 (1997).

Los tres puntos señalados tienen un aspecto en común más allá del hecho de constituir interesantes interfases electrodo/electrolito con distintos tipos de aplicaciones. Los mecanismos por los cuales una fase se forma y crece sobre otra por vía electroquímica se conocen como mecanismos de nucleación y crecimiento. En el caso más general y común se sobreentiende que se trata de la nucleación y crecimiento de un material sobre un sustrato. Es decir, es un proceso de *agregación*. Sin embargo su versión contraria, o sea, la forma en que una fase que ya existe va ser eliminada de un sustrato o respecto de sí misma, puede ser descrita como un proceso de nucleación y crecimiento en negativo o mejor dicho de nucleación y crecimiento de huecos o agujeros. Es decir un fenómeno de *desagregación* de material. Desde muchos puntos de vista, incluyendo los modelos matemáticos para su simulación, así como la descripción del “estado” y “evolución” de la superficie, pueden ser descritos de la misma manera, entendiéndose con ello que los mismos tipos de ecuaciones válidas en un caso lo son en el otro [1.40].

En el caso de la nucleación y crecimiento de Au sobre HOPG, se trata del estudio por STM *ex situ*, de una electrodeposición lejos del equilibrio en donde se desarrollan nanocristales dendríticos de Au, gracias a la existencia de barreras energéticas anisotrópicas para la difusión de los adátomos de Au. El mecanismo de nucleación es del tipo Volmer-Weber [1.41] o sea con formación directa de islas estables 3D sobre los huecos y defectos iniciales del sustrato. El crecimiento de estas dendritas no es posible explicarlo atendiendo sólo a las condiciones electroquímicas de la transferencia de carga, es decir, tras la descarga de los iones complejos AuCl_4^- sobre el HOPG, sino que el resultado de la morfología obedece al comportamiento de los adátomos de Au una vez formados. Resulta fundamental el papel jugado por la presencia en solución de los iones Cl^- , y el valor de sobretensión catódica utilizado, así como su posición relativa con respecto al potencial de carga cero, E_{pzc} , del sistema. Todo ello se manifiesta en una transición de forma que va desde nanopartículas casi-hemiesféricas, hasta largas dendritas bidimensionales de naturaleza fractal. Además, se observa la influencia de la temperatura en todo el proceso.

En el segundo punto se aborda la disolución selectiva de una aleación binaria: el dealado de un latón. Sometido un latón (Cu:Zn) a condiciones de suave proceso de

[1.40] A.L. Barabási, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, New York (1995).

corrosión, se produce su dealeado. Es decir, el componente menos noble, Zn, es más fácilmente oxidado y disuelto que el más noble, Cu. Como resultado de ello, la superficie del electrodo sufre un enriquecimiento en Cu mientras los huecos dejados poco a poco por los átomos de Zn nucleon entre sí formando cavidades cada vez mayores cuyo avance hacia el seno del metal queda controlado por la difusión superficial de los átomos de Cu que van quedando, hasta que permiten el contacto de nuevos átomos de Zn del seno de la aleación con la interfase, y pueden así ser oxidados.

En definitiva, se trata de una aplicación directa, sencilla y muy clara de un problema de dinámica superficial [1.40], que es la que estudia aquellos fenómenos que nacen del hecho de la existencia de una separación o interfase entre dos fases condensadas que no es estable en el tiempo sino que, como resultado de la conjunción de las distintas fuerzas que intervienen, evolucionan generando diversos patrones complejos tales como desarrollo o desaparición de rugosidad, presencia de ramificado, generación de superficies muy ordenadas o desordenadas, etc. Intenta, por tanto, dar respuesta a la morfología, la formación, el crecimiento y la dinámica de la evolución de una interfase. La dinámica superficial consigue, por tanto, dar respuestas a estas preguntas, con independencia del sistema que se está estudiando. Así, sistemas tan distintos como el frente de propagación de una llama, la interacción entre dos fluidos inmiscibles de distinta viscosidad, el avance de una colonia de bacterias, la deposición del material por acción de la gravedad o por otras fuerzas, como el crecimiento epitaxial mediante haces moleculares, *molecular beam epitaxy* (MBE), la deposición mediante reacciones químicas en fase vapor, *vapor chemical deposition* (VCD), la erosión de un sustrato y la electrodeposición de un metal son ejemplos suficientemente dispares que, sin embargo, son susceptibles de ser planteados y modelados desde un frente matemático común. La combinación entre datos experimentales de imágenes STM *in-situ*, la aplicación de ecuaciones diferenciales no lineales [1.40] de los diversos modelos y las simulaciones por métodos Monte Carlo [1.41], permiten el estudio de dichos sistemas.

Finalmente, en el último punto de esta tesis, se estudia la formación y estabilidad de monocapas auto-organizadas de tioles sobre Au (111). La formación de monocapas autoorganizadas, SAMs, (self-assembled monolayers) de tioles, R-SH, y de compuestos relacionados sobre metales, en especial sobre Au(111). Es un tema de considerable y creciente

[1.41] *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*; Topics in Applied Physics, K, Binder Ed., vol. 71, Springer-Verlag, Berlin (1995).

interés, porque permite la modificación controlada de un sustrato dado, con la creación de nuevas superficies con propiedades físicas y químicas bien definidas [1.42, 1.43]. El proceso de formación de la SAM es además espontáneo, controlable electroquímicamente y de innumerables aplicaciones desde la nanotecnología a la ciencia de superficies. Las aplicaciones más frecuentes son: nanotecnología [1.44], prevención de la corrosión [1.45], modificaciones de la capacidad de mojado [1.46], formación de superredes [1.47], etc. Además, si se usan tioles en cuyo extremo existen grupos químicos de propiedades específicas, como grupos carboxílicos o aminas, se obtienen sistemas funcionalizados, es decir, capaces de ser sensibles a ciertos procesos específicos tales como: reconocimiento molecular [1.48], adsorción de proteínas [1.49], plantillas para cristalización de sales inorgánicas [1.50], etc.

Para todas estas aplicaciones y otras muchas, resulta fundamental la estabilidad de las monocapas formadas. En el último punto de esta Tesis se aborda, por STM *in situ*, el problema de la estabilidad de monocapas de tioles autoorganizadas sobre Au(111), estudiado a partir de la electrodesorción reductiva de monocapas de los alcanotioles C₃, C₆ y C₁₂, y de dos tioles funcionalizados: los ácidos mercaptoundecanoico, MUA y mercaptopropiónico, MPA, así como su comparación con las monocapas de azufre elemental. En general, el comportamiento de estas monocapas depende de tres factores básicos: el enlace S-Au, las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de tiol, que son del tipo van der Waals, y de las interacciones entre éstas y el medio electrolito, que habitualmente es acuoso y que implican interacciones tanto hidrofóbicas, entre las cadenas de tiol y el medio,

[1.42] A. Ullman, *Chem. Rev.*, 96, 1533 (1996).

[1.43] H.O. Flinkea, *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard, I. Rubinstein, Eds.; Marcel Dekker; New York, Vol. 19, pp. 109-335 (1996).

[1.44] R. Haag, M.A. Rampi, R.E. Holmlin, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 7895 (1999).

[1.45] E. Boubour, R.B. Lennox, *Langmuir*, 16, 4222, 2000.

[1.46] P.E. Laibinis, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *J. Phys. Chem.*, 96, 5097 (1992).

[1.47] Y. Xia, E. Kim, M. Mrksich, G.M. Whitesides, *Chem. Mater.*, 8, 601 (1996).

[1.48] O. Chailapakul, R.M. Crooks, *Langmuir*, 9, 884 (1993).

[1.49] S. Kidoaki, T. Matsuda, *Langmuir*, 15, 7639 (1999).

[1.50] J. Küther, R. Seshadri, G. Nelles, W. Assenmacher, H.J. Butt, W. Mader, W. Tremel, *Chem. Mater.*, 11, 1317 (1999).

como hidrofílicas entre los extremos ionizables y el medio acuoso cuando se trata de tioles funcionalizados.

2 Microscopía de Efecto Túnel

2.1 Introducción

En 1982 Binnig y Rohrer dieron a conocer la Microscopía de Efecto Túnel o STM (*Scanning Tunneling Microscopy*). A partir de esta fecha esta técnica ha experimentado una extraordinaria acogida en numerosas disciplinas científicas, tales como la física, química, biología, ciencias de materiales, etc. De hecho, en muchas ramas científicas, en donde los procesos de superficie están implicados, se ha convertido en una herramienta indispensable. En menos de veinte años la STM ha pasado de ser una técnica nueva a una técnica frecuente en muchas publicaciones de carácter científico. Una de estas ramas es la electroquímica, actualmente en revistas científicas como *Journal of Electrochemical Society*, *Journal of ElectroAnalytical Chemistry* o *Journal of Physical Chemistry*, es extraño encontrar un número de estas revistas donde no aparezcan artículos que empleen la STM.

Una de las razones por las que la STM se ha convertido en una técnica esencial en determinadas disciplinas científicas radica en el hecho que desde su aparición en 1982 ha experimentado un avance importante a nivel técnico. Dicho avance no sólo ha tenido lugar en el sentido de mejorar la técnica, sino en la aparición de nuevas técnicas que poseen los mismos principios de aplicación, sólo modificando la interacción en la que se basa medida. La familia de estas técnicas desarrolladas a partir de la STM se conocen con el nombre de Microscopía de Barrido de Sonda o SPM (*Scanning Probe Microscopy*), todas tienen en común la capacidad de controlar la posición tridimensional de una punta o sonda con respecto a la superficie de una muestra mediante un sistema de nanodesplazamiento, generalmente un piezoeléctrico, siendo esta sonda la responsable de la medida de una propiedad física característica de la superficie de la muestra que finalmente proporciona una imagen tridimensional de la misma. Toda interacción susceptible de medida entre la punta y la muestra puede dar lugar a una técnica de SPM [2.1, 2.2, 2.3], siendo las más extendidas:

[2.1] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994).

- Microscopía de efecto túnel o STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) – se aplica una diferencia de potencial eléctrico entre una punta metálica y una muestra conductora, registrándose la corriente túnel que fluye entre ambas.
- Microscopía de fuerza atómica o AFM (*Atomic Force Microscopy*) – se registran fuerzas de diferente naturaleza a nivel atómico, tales como fuerzas de van der Waals, electrostáticas, magnéticas, capilares, etc. Dentro de este tipo de microscopía, destacan sobre todo dos especialidades: la Microscopía de Fuerza Atómica de contacto y la Microscopía de Fuerza Atómica de no contacto. En la primera, la distancia punta-muestra es lo suficientemente pequeña como para ser sensible a las fuerzas repulsivas, no se emplea en el estudio de muestras blandas o que puedan deteriorarse fácilmente (típicamente muestras biológicas). En la segunda modalidad la distancia punta-muestra es mayor y el sistema resulta sensible a las fuerzas atractivas, siendo la técnica adecuada para el caso de muestras blandas.
- Microscopía de barrido de capacitancia o SCAM (*Scanning Capacitance Microscopy*) – se basa en la medida de la capacidad eléctrica del sistema constituido por un electrodo sonda y la muestra.
- Microscopía de barrido térmico o SNTM (*Scanning Near-Field Thermal Microscopy*) – se basa en la medida de la interacción térmica entre una sonda y la muestra.
- Microscopía de barrido óptico de campo cercano o SNOM (*Scanning Near-Field Optical Microscopy*) – basada en la medida de la intensidad luminosa transmitida a través de la superficie de una muestra cuando se ilumina con un láser.

Además existen más técnicas que no se han indicado, y también se siguen desarrollando nuevas técnicas de SPM. Actualmente podemos encontrar en el mercado la mayoría de estas técnicas a unos precios cada vez más asequibles para los centros de investigación, lo cual ha provocado que una amplia difusión entre la comunidad científica.

Otras de las razones por las que las técnicas de SPM han adquirido tanta importancia la podemos encontrar en el amplio rango de muestras en las que se pueden aplicar estas técnicas, su alta capacidad de resolución y versatilidad. En un primer momento, con la aparición de la STM, sólo era posible emplear muestras conductoras que permitieran

[2.2] R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt, Eds., *Scanning Tunneling Microscopy*, vol. I, II y III, Springer Verlag, Berlin (1994, 95, 96).

[2.3] Chunli Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications*, Springer Verlag, Berlin (1995).

transmitir la corriente túnel. Pero más tarde, con el desarrollo de la AFM, se pudo extender la aplicabilidad a cualquier tipo de muestra. La capacidad de resolución de las técnicas de SPM quizás sea la característica más espectacular, ya que permiten obtener directamente imágenes de resolución atómica de la superficie de la muestra con relativamente cierta facilidad, tanto de superficies metálicas, semiconductoras o no conductoras. Muchas de las imágenes de resolución atómica obtenidas con la SPM han llegado a ser portada de revistas científicas como *Nature*, *Science*, y otras. A pesar de que a primera vista, estas técnicas parecerían estar exclusivamente orientadas a la obtención de imágenes a nivel atómico, también es posible aplicarlas en el estudio de superficies a una escala mayor, como por ejemplo a estudio de rugosidad de muestras metálicas, procesos de corrosión, etc. El rango de aplicación de estas técnicas van desde la escala atómica hasta la observación de procesos que tienen lugar sobre superficies de $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$. Una vez obtenidas las imágenes de la superficie de la muestra, estas son almacenadas en un ordenador que posee numerosos programas de análisis y que permiten obtener información adicional de la muestra.

Las técnicas SPM son extremadamente versátiles, permitiendo trabajar en medios diversos, tales como en condiciones de vacío, ultra alto vacío (UHV), bajas y altas temperaturas, *in situ* en líquidos, al aire, bajo atmósfera controlada, etc. En el campo de la electroquímica, las técnicas de SPM nos proporcionan la posibilidad de estudiar la estructura microscópica de la interfase electrodo-disolución y su relación con otras propiedades del sistema electroquímico, que tradicionalmente han sido estudiadas por técnicas voltamétricas. En general, el estudio de la interfase electrodo-disolución se puede llevar a cabo mediante dos vías diferentes:

- Modo *ex situ* - donde el electrodo después de haber sido sometido a diversos procesos electroquímicos en una celda convencional se transfiere al SPM para llevar a cabo un estudio de su superficie.
- Modo *in situ* - donde el estudio de la interfase se lleva a cabo directamente en la celda electroquímica, ya sea controlando la corriente, el potencial o a circuito abierto. Las técnicas de SPM *in situ* posibilitan una caracterización de la interfase de reacción a nivel nanométrico en tiempo real, lo cual es una ventaja importante en relación a cualquier otro tipo de microscopía de alta resolución, tales como la Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) o la Microscopía de barrido electrónico (SEM) que requieren la observación *ex situ* de la muestra.

2.2 Historia del STM

El fenómeno del efecto túnel como tal se conoce desde antes de los años sesenta, incluso antes de la formulación de la mecánica cuántica. Una de las principales consecuencias de la mecánica cuántica es que una partícula como el electrón, la cual puede ser descrita por una función de onda, tiene una probabilidad finita de atravesar una barrera de energía potencial que separa dos regiones permitidas clásicamente (Figura 2.1). La probabilidad de atravesar la barrera se encontró que dependía exponencialmente del ancho de la barrera. Esto permitió la observación experimental del efecto túnel sólo en aquellos casos donde el ancho de la barrera era lo suficientemente pequeño. El concepto de efecto túnel del electrón fue aplicado teóricamente en primer lugar a problemas tales como la ionización de átomos de hidrógeno en campos eléctricos constantes [2.4], la disociación de moléculas [2.5], la emisión de campo desde metales en campos eléctricos intensos [2.6] y a la resistencia por contacto entre dos conductores separados por una capa aislante [2.7].

El efecto túnel fue observado experimentalmente en uniones p-n por Esaki [2.8] y en uniones planas de metal-óxido-metal por Giaever [2.9]. También el efecto túnel de pares de cobre entre dos superconductores fue predicho por Josephson [2.10]. Estos tres autores recibieron el Premio Nobel de física en 1973 por su contribución a la investigación del efecto túnel.

La observación del efecto túnel a través de metal-vacío-metal no tuvo lugar hasta 1971 por Young et al. [2.11]. Estos autores desarrollaron un novedoso instrumento, que denominaron *topografíner*, para la medida de la topografía de superficies metálicas. Este instrumento consistía en una punta de emisión de campo que barría la superficie metálica mediante dos piezoeléctricos ortogonales y un tercer piezoeléctrico ortogonal unido a la punta. En su funcionamiento, un circuito de retroalimentación aplica un voltaje al tercer

[2.4] R. Oppenheimer. *Phys. Rev.*, 31, 66 (1928).

[2.5] O. K. Rice. *Phys. Rev.*, 34, 1451 (1929).

[2.6] R. H. Fowler, L. Nordheim. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 119, 173 (1928).

[2.7] J. G. Simmons. *J. Appl. Phys.*, 34, 2581 (1963).

[2.8] L. Esaki. *Rev. Mod. Phys.*, 46, 237 (1974).

[2.9] I. Giaever. *Rev. Mod. Phys.*, 46, 245 (1974).

[2.10] B. D. Josephson. *Phys. Lett.*, 1, 251 (1962).

[2.11] R. Young, J. Ward, F. Scire. *Phys. Rev. Lett.*, 27, 922 (1971).

piezoeléctrico de manera que la separación punta-muestra se mantenía constante en unos cientos de Ångströms. El desplazamiento vertical que sufre la punta durante el barrido sobre la superficie permite obtener la topografía de la muestra. Dado que la separación punta-muestra era relativamente grande para el régimen de emisión de campo, el *topografiner* permitía sólo una resolución vertical (perpendicular a la superficie de la muestra) de 30 Å y una resolución lateral (en el plano de la muestra) de sólo 4000 Å. Tampoco permitía la obtención de imágenes de alta resolución, ni siquiera con menores separaciones punta-muestra, principalmente por problemas con la vibración.

Pero la combinación adecuada del efecto túnel con sistemas de desplazamiento piezoeléctricos no fue conseguida hasta principios de los 80 por Binnig, Rohrer, Gerber y Weibel en el laboratorio de IBM en Rüslikon durante el desarrollo del microscopio de efecto túnel o STM (*Scanning Tunneling Microscope*). El primer diseño del STM estaba constituido por una punta metálica muy aguda separada unos pocos Ångströms de la superficie de la muestra metálica, provocando un solapamiento de las funciones de onda electrónicas. Al aplicar una diferencia de potencial entre la punta y la muestra (normalmente entre 1 mV y 4 V) se obtenía una corriente túnel (entre 0.1 nA y 10 nA) que fluía desde los estados electrónicos ocupados próximos al nivel de Fermi de uno de los electrodos hacia los estados desocupados del otro electrodo. Mediante un piezoeléctrico unido a la punta y un circuito de retroalimentación, de manera similar al *topografiner*, era posible obtener un mapa de la topografía de la muestra. Durante la noche del 16 de Marzo de 1981 Binnig et al. [2.12] obtuvieron con el STM la primera dependencia exponencial entre la corriente túnel y la separación punta-muestra, para lo cual se empleó una punta de tungsteno y una muestra de platino. Esta fecha ha sido considerada como la fecha del nacimiento del STM. También se considera una fecha clave en el desarrollo del STM la primera vez que Binnig et al. [2.13] obtuvieron la primera imagen de resolución atómica de Si(111) 7×7 en el otoño de 1982. Esto dio lugar a que Binnig y Rohrer recibieran el Premio Nobel de física en 1986 junto con Ruska por su contribución al desarrollo de la microscopía electrónica.

[2.12] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel. *Appl. Phys. Lett.*, 40, 178 (1982). *Physica B*, 109-110, 2075 (1982).

[2.13] G. Binnig y H. Rohrer. *Helv. Phys. Acta*, 55, 726 (1982). G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, 50, 120 (1983).

2.3 Teoría de la Microscopía de Efecto Túnel

El primer paso para entender la microscopía de efecto túnel (STM) es conocer el comportamiento de los electrones en el metal o en un material eléctricamente conductor. La mayor parte de los electrones en estos materiales están fuertemente unidos a los núcleos individuales, como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, los electrones que están alejados de los núcleos sienten una atracción electrostática relativamente débil y son libres de vagar a través del espacio entre los núcleos. Estos son los llamados electrones de conducción ya que son los responsables de la conducción eléctrica. En una primera aproximación se puede tratar a estos electrones como si se movieran en un potencial atractivo casi constante, de tal forma que su comportamiento se pudiera modelar con el de la partícula en una caja unidimensional. Debido a que en estos sistemas el número de niveles de energía es grande ($\sim 10^{23}$), estos solapan para proporcionar a los electrones de conducción una distribución continua de estados. La energía de los electrones más débilmente enlazados se denomina *energía de Fermi* (E_F). Arrancar un electrón al metal desde este nivel cuesta una energía que se denomina *función trabajo* (ϕ) y esta barrera de energía tiene un valor aproximado en los metales de 5 eV. Clásicamente estos electrones nunca abandonarían el metal a excepción que se les comunicara una energía superior a esta barrera de potencial. Sin embargo, desde el punto de vista cuántico, los electrones cerca del nivel de Fermi pueden atravesar esta barrera de energía por medio del efecto túnel.

El objetivo primordial de una teoría sobre la microscopía de *efecto túnel* debe ser la determinación de la corriente establecida entre la punta y la muestra (en nuestro caso ambas de carácter metálico), separadas unos pocos angstroms, al aplicar entre ambas una diferencia de potencial. La corriente entre punta y muestra antes de que se llegue al contacto mecánico se produce por el efecto túnel mecanocuántico.

Comenzaremos por abordar la descripción teórica del efecto túnel como base del fundamento del STM mediante el tratamiento cuántico más simple posible, considerando una barrera de energía potencial unidimensional de forma rectangular [2.14]. Es decir consideraremos a la punta y la muestra como dos metales con la misma función trabajo separados por el vacío. (Figura 2.1).

[2.14] W. Kauzmann, *Quantum Chemistry*, Academic Press., New York, 183-197 (1959).

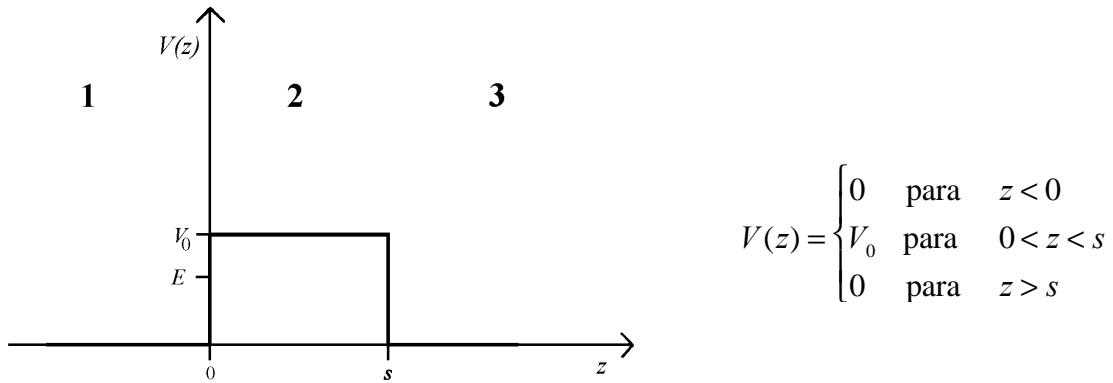


Figura 2.1: Barrera de energía potencial unidimensional de altura V_0 y anchura s .

De acuerdo a la mecánica clásica, una partícula de masa m y de energía total E que incide sobre esta barrera sería siempre reflejada si su energía fuera menor que la altura de la barrera, $E < V_0$, (V_0 representa aquí a la función trabajo en el metal) y sería transmitida siempre que su energía superara la altura de la barrera, $E > V_0$. Sin embargo, desde el punto de vista mecanocuántico tanto la reflexión como la transmisión de la partícula ocurrirán con probabilidad finita a pesar que $E < V_0$. En el caso que estamos analizando (Figura 2.1), la partícula interacciona con el potencial en la región $0 < z < s$. En las regiones externas $z < 0$ y $z > s$, la partícula se comporta como una partícula libre ($V_0 = 0$) y la solución general de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo viene dada por:

$$\psi_1(z) = A \exp(ikz) + B \exp(-ikz) \quad (2.1)$$

$$\psi_3(z) = F \exp(ikz) + G \exp(-ikz) \quad (2.2)$$

donde A , B , F y G son constantes y:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.3)$$

Las funciones de onda $\psi_1(z)$ y $\psi_3(z)$ pueden ser interpretadas como el resultado de la superposición de dos estados, uno correspondiente al movimiento hacia la derecha, y otro correspondiente al movimiento hacia la izquierda; ambos con momento lineal, $p = k\hbar$. La longitud de la onda que acompaña al movimiento viene dada por $\lambda = 2\pi/k$ (Figura 2.3).

La partícula puede incidir sobre la barrera, bien desde la izquierda o desde la derecha. Estudiaremos el caso en el que incide sobre la barrera desde la izquierda, y por tanto en la región $z > s$ existe solamente una onda transmitida de amplitud F , o sea $G = 0$, ya que $G \exp(-ikz)$ denotaría la presencia de una partícula viajando hacia la izquierda en esta región, y esto ha sido descartado. El módulo del coeficiente F al cuadrado, $|F|^2$, representa la

probabilidad de que la partícula en la región 1 que viaja hacia la derecha penetre la barrera y emerja del otro lado, en la región 3, con momento lineal $k\hbar$. Según esto, la probabilidad de transición, representado por *el coeficiente de transmisión* (T) viene dado por:

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (2.4)$$

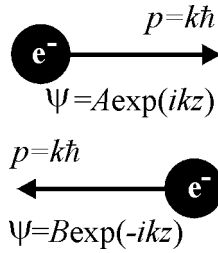


Figura 2.3: Funciones de onda de la partícula libre.

Para determinar los coeficientes A y F es preciso plantear la ecuación de Schrödinger en la región interna 2 ($0 < z < s$) donde $E < V_0$:

$$\Psi_2(z) = C \exp(\kappa z) + D \exp(-\kappa z) \quad (2.5)$$

donde

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (2.6)$$

Las cinco constantes A , B , C , D y F pueden ser calculadas teniendo en cuenta que, tanto la función de onda, como su primera derivada, tienen que ser continuas a través de las tres regiones (en $z = 0$ y $z = s$):

- en $z = 0$,

$$A + B = C + D \quad (2.7)$$

$$ik(A - B) = \kappa(C - D) \quad (2.8)$$

- en $z = s$,

$$F \exp(iks) = C \exp(\kappa s) + D \exp(-\kappa s) \quad (2.9)$$

$$ikF \exp(iks) = \kappa(C \exp(\kappa s) - D \exp(-\kappa s)) \quad (2.10)$$

Finalmente, se llega a la expresión final para el coeficiente de transmisión:

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2 s \hbar^2 (\kappa s)}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1} \quad (2.11)$$

En el caso de una barrera fuertemente atenuante ($\kappa s \gg 1$) se obtiene:

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp(-2\kappa s) \quad (2.12)$$

donde la mayor contribución a T viene dado por el factor $\exp(-2\kappa s)$. Esta marcada dependencia exponencial de T con la anchura de la barrera s y con la raíz cuadrada de la altura efectiva de la barrera $(V_0 - E)^{1/2}$ (a través de κ), es típica del efecto túnel e independiente de la forma exacta de la barrera.

Con el tratamiento de la partícula en una caja unidimensional hemos obtenido la expresión para la probabilidad de que un electrón de la punta "tunelee" desde la punta hacia la muestra o viceversa, pero para que haya una corriente túnel neta entre ambos electrodos es preciso aplicar entre ellos una diferencia de potencial o voltaje bias, V , que modificará la energía de la punta con respecto a la de la muestra en una cantidad eV , siendo e la carga elemental (Figura 2.4).

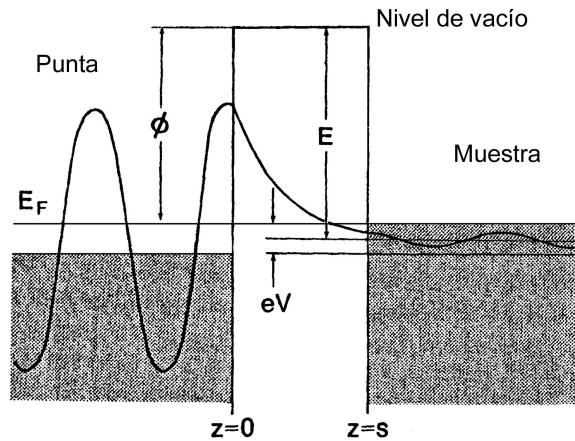


Figura 2.4: Unión túnel metal-vacio-metal entre los que se ha aplicado un voltaje bias

En este segundo acercamiento teórico al problema de la microscopía de efecto túnel además de aplicar un voltaje bias seguiremos un tratamiento dependiente del tiempo. Dado que el coeficiente de transmisión a través de la barrera, como se pudo deducir del desarrollo anterior, no es muy grande, es decir, bajo las condiciones típicas túnel, la interacción punta-muestra es lo suficientemente débil para que se puede realizar un tratamiento del problema dependiente del tiempo mediante la teoría de perturbaciones de primer orden. El método deriva de los resultados básicos de la aproximación de Bardeen [2.15] sobre el hamiltoniano de transferencia. La clave de la aproximación consiste en calcular la corriente túnel a través

[2.15] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 57 (1961).

del solapamiento de las funciones de onda de la punta y la muestra aisladas usando la regla de oro Fermi, en vez de resolver la ecuación de Schrödinger del sistema acoplado.

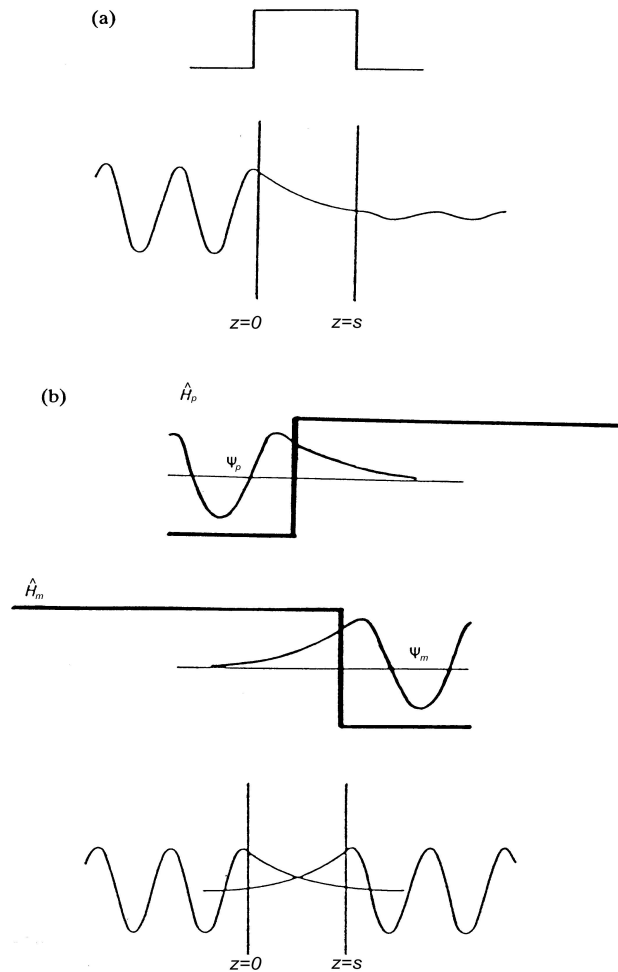


Figura 2.5: Aproximación de Bardeen a la teoría túnel. a) Cálculo “exacto” en el que un estado incidente desde la izquierda decae exponencialmente a través de la barrera y tiene alguna posibilidad de aparecer por la derecha. b) La corriente túnel se calcula mediante el solapamiento de las funciones de onda de la punta y de la muestra, haciendo uso de la regla de oro de Fermi.

Un diagrama esquemático de la aproximación de Bardeen se muestra en la Figura 2.5. En vez de resolver la ecuación de Schrödinger del sistema combinado, Bardeen considera primero dos subsistemas separados cuyos estados electrónicos se obtienen resolviendo las correspondientes ecuaciones estacionarias de Schrödinger. La velocidad de transferencia de un electrón desde un electrodo (punta = p) al otro (muestra = m) se realiza mediante la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. El primer paso es calcular la matriz de transición, M_{pm} , para la transferencia del electrón desde el estado propio de \hat{H}_p , ψ_p , en el que la probabilidad $|\psi_p(z)|^2$ está fuertemente localizada en el electrodo de la izquierda ($z \leq 0$), a un

estado propio de \hat{H}_m , ψ_m , fuertemente localizado en el electrodo de la derecha ($z \geq s$). En el modelo del hamiltoniano de transferencia tales estados propios localizados de la unión completa se asume que están suficientemente bien aproximados, sobre los rangos espaciales de interés, por los estados propios de los correspondientes electrodos desacoplados (Figura 2.4).

- Para el electrodo de la izquierda (p), con el que representaremos a la punta:

$$\mathbf{y}_p(z) = a \exp(-\mathbf{c}z) \quad z \leq 0 \quad (2.13)$$

$$H_p \mathbf{y}_p = E_p \mathbf{y}_p \quad (2.14)$$

- Para el electrodo de la derecha (m), con el que se ha representado la muestra:

$$\mathbf{y}_m(z) = b \exp(\mathbf{k}z) \quad z \geq s \quad (2.15)$$

$$H_m \mathbf{y}_m = E_m \mathbf{y}_m \quad (2.16)$$

$\psi_\mu(z)$ tiene que ajustarse a la solución correcta de la ecuación de Schrödinger para $z \leq 0$, pero tiene que decaer en la región $z \geq s$. De forma similar, $\psi_m(z)$ tiene que ajustarse a la solución correcta para $z \geq s$ y decaer para $z \leq 0$. Consecuentemente, $\psi_p(z)$ es una solución correcta del hamiltoniano para $z \leq s$ y $\psi_m(z)$ lo es para $z \geq 0$.

Los estados propios de H_μ y H_ν son usados para construir la función de onda dependiente del tiempo del sistema completo:

$$\mathbf{y}(z,t) = c(t) \mathbf{y}_p(z) \exp\left(-\frac{i E_p t}{\hbar}\right) + d(t) \mathbf{y}_m(z) \exp\left(-\frac{i E_m t}{\hbar}\right) \quad (2.17)$$

Sustituyendo $\psi(z,t)$ en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H} \mathbf{y}(z,t) = i \hbar \frac{\partial \mathbf{y}(z,t)}{\partial t} \quad (2.18)$$

y teniendo en cuenta que:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_T \mathbf{q}(t) \quad \mathbf{q}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases} \quad (2.19)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_p + \hat{H}_m \quad (2.20)$$

\hat{H}_0 describe el sistema en el que la punta y la muestra no interaccionan, o sea a distancia infinita. \hat{H}_T es el hamiltoniano de transferencia que describe el paso del electrón por efecto túnel de la punta a la muestra.

La velocidad de transferencia del electrón se determina por la regla de oro Fermi, que establece que la probabilidad W de que un electrón en el estado ψ_p en el nivel de energía E_p haga túnel hacia el estado ψ_m de energía E_m viene dada por la expresión:

$$W_{p \rightarrow m} = \frac{2p}{\hbar} |M_{pm}|^2 \mathbf{d}(E_p - E_m) \quad (2.21)$$

M_{pm} es la matriz de transición entre los estados ψ_p de la punta con energía E_p y los estados ψ_m de la superficie de la muestra con energía E_m . La función delta en esta ecuación indica que sólo los estados con el mismo nivel de energía en ambos electrodos pueden hacer túnel uno hacia otro. Para calcular la corriente túnel desde la punta a la muestra a la que se le ha aplicado un potencial bias positivo V , habrá que sumar sobre los estados ocupados de la punta y los vacíos de la muestra:

$$I = \frac{2pe}{\hbar} \sum_{p,m} f(E_p) [1 - f(E_m + eV)] |M_{pm}|^2 \mathbf{d}(E_p - E_m) \quad (2.22)$$

donde $f(E)$ es la función de distribución de Fermi a un determinado valor de energía E :

$$f(E) = \frac{1}{e^{E/k_B T} + 1}, \quad (2.23)$$

que representa la probabilidad de que un estado de energía E esté ocupado, $1-f(E)$ representará la probabilidad de que ese estado esté vacío. k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Por último, la función delta describe la conservación de la energía para el caso del túnel elástico.

En el límite de pequeño voltaje y a baja temperatura cuando la función de Fermi se puede sustituir por una función escalón, la expresión (2.22) se reduce a:

$$I = \frac{2pe^2}{\hbar} V \sum_{p,m} |M_{pm}|^2 \mathbf{d}(E_p - E_F) \mathbf{d}(E_m - E_F) \quad (2.24)$$

El problema esencial es el cálculo de la matriz de transición que, de acuerdo con Bardeen [2.15], viene dada por:

$$M_{pm} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int dS \cdot (\mathbf{y}_p^* \nabla \mathbf{y}_m - \mathbf{y}_m \nabla \mathbf{y}_p^*) \quad (2.25)$$

donde la integral tiene que ser evaluada sobre cualquier superficie extendida enteramente dentro de la región de vacío que separa la punta y la muestra. Para evaluar M_{pm} son necesarias expresiones explícitas de ψ_p y ψ_m . Generalmente, la estructura atómica de la punta no es

conocida y, por lo tanto, hay que asumir algún modelo para la función de onda de la punta para poder calcular la corriente túnel de acuerdo a la ecuación (2.24)

Tersoff y Hamann [2.16, 2.17] fueron los primeros que aplicaron la aproximación del hamiltoniano de transferencia al STM. Ellos usaron el modelo más simple posible y, debido a que este modelo lleva a una interpretación muy simple de las imágenes STM, merece la pena que sea descrito.

En primer lugar establecieron cómo debía ser el STM ideal. Por una parte, uno desea la máxima resolución y, por tanto, la punta debe ser lo más pequeña posible. En segundo lugar, lo que se quiere medir son las propiedades de la muestra o sustrato, no las interacciones punta-muestra. Por lo tanto, el STM ideal contaría con una punta que fuera un punto matemático como fuente de corriente. En este sentido la corriente túnel dependería de las propiedades de la muestra solamente. Si se identifica la densidad local de estados de la muestra (LDOS), $\rho_m(E_F, r_0)$, con la cantidad:

$$\sum_m \mathbf{y}_m |r_0|^2 \mathbf{d}(E_m - E_F) \equiv \mathbf{r}_m(E_F, r_0) \quad (2.26)$$

Entonces, la corriente túnel resultará proporcional a esta cantidad y al voltaje bias:

$$I \propto V \mathbf{r}_m(E_F, r_0) \quad (2.27)$$

Así, el STM ideal simplemente mediría la densidad local de estados (LDOS) de la muestra en el nivel de Fermi en la posición de la punta, r_0 , $\rho_m(E_F, r_0)$. Al barrer la punta STM sobre la superficie de la muestra manteniendo constante la corriente túnel, se genera una imagen topográfica STM y de acuerdo a la anterior interpretación esta imagen topográfica representaría un contorno LDOS en el nivel de Fermi constante. Esta interpretación de los hechos es válida siempre y cuando la escala lateral de los hechos de interés de la muestra sea mucho mayor que una distancia característica de $\pi/\kappa=3 \text{ \AA}$ a bajo voltaje bias [2.17].

Tersoff y Hamann demostraron que esta interpretación sencilla de las imágenes STM, puede ser extendida también al caso de que al evaluar la matriz túnel se utilicen funciones de onda tipo s para la punta, despreciando cualquier contribución de funciones de onda con dependencia angular. Evaluando la matriz M_{pm} con una función de onda s para la punta y sustituyendo en la ecuación (2.24) se llega a la siguiente expresión para la corriente túnel:

[2.16] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*, 31, 805 (1985).

[2.17] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phy. Rev. Lett.*, 50, 1998 (1983).

$$I \propto V \cdot \rho_p(E_F) \cdot \exp(2 \chi R) \cdot \sum_m |\mathbf{y}_m(r_0)|^2 \mathbf{d}(E_m - E_F) \quad (2.28)$$

donde $\chi = (2m\phi)^{1/2}/\hbar$ es la constante de decaimiento, siendo V_0 la altura local de la barrera de potencial efectiva, $\rho_p(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi para la punta, R es el radio efectivo de la punta y r_0 es el centro de curvatura de la punta (Figura 2.6).

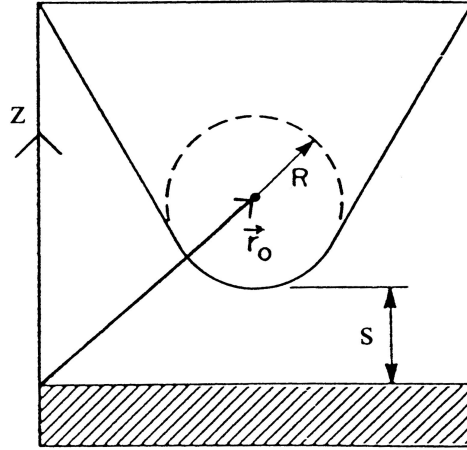


Figura 2.6: Diagrama de la geometría usada en el tratamiento de Tersoff y Hamann. La punta se considera una hemiesfera de radio de curvatura R , con centro de curvatura r_0 . La distancia más próxima a la muestra es s .

Como las funciones de onda decaen exponencialmente hacia la región de vacío en la dirección z normal a la superficie:

$$\mathbf{y}_m(r) \propto \exp(-\chi z) \quad (2.29)$$

se encuentra que:

$$|\mathbf{y}_m(r_0)|^2 \propto \exp[-2\chi(s+R)] \quad (2.30)$$

donde s representa la distancia entre la superficie de la muestra y el final del frente de la punta (Figura 2.6). Por lo tanto, la corriente túnel llega a ser exponencialmente dependiente con la distancia como se esperaba. En la aproximación de Tersoff y Hamann, la punta examina la densidad de estados local de la muestra en la posición de la punta r_0 , a una distancia $R + s$ de la superficie, siendo R el radio de la punta considerada como una hemiesfera y s la distancia punta-muestra. La corriente túnel, por tanto, depende exponencialmente de la separación entre la muestra y la punta:

$$I \propto \exp(-2\chi s) \quad (2.31)$$

La corriente túnel es proporcional también a la densidad local de estados implicados en el proceso túnel. Este parámetro junto con κ son propiedades electrónicas locales de la muestra de interés en investigación STM.

$$I \propto \mathbf{r}_m(E_F) \mathbf{r}_p(r_0, E_F) eV \exp(-2\kappa s) \quad (2.32)$$

Las imágenes STM obtenidas a bajo potencial bias representan mapas de contorno de constante LDOS de la superficie a E_F evaluados en el centro de curvatura efectiva de la punta. Los estados de la muestra implicados en el proceso túnel se seleccionan a través del voltaje bias. Si como planteamos al principio de este desarrollo, se aplica un bias positivo a la muestra, los electrones implicados en el proceso túnel salen de la punta hacia los estados vacíos de la muestra. Si se aplica un potencial bias negativo a la muestra los electrones que hacen túnel salen de esta hacia la punta y se tratará de los estados ocupados de la muestra. Para una superficie metálica la densidad local de estados sigue, aproximadamente, la corrugación de los átomos superficiales. Para superficies de semiconductores la situación es más complicada, ya que a una energía dada los estados superficiales tienden a estar localizados sobre algunos átomos o enlaces pero no sobre otros.

Desgraciadamente, esta interpretación de las imágenes STM dada por Tersoff y Hamann no es válida para altos voltajes bias o para funciones de onda de la punta con dependencia angular. La aplicación de un voltaje bias afecta a la suma de estados que pueden contribuir a la corriente túnel. Además un bias finito puede provocar una distorsión de las funciones de onda superficiales de la muestra y de la punta, así como una modificación de los valores propios E_p y E_m [2.18]. La derivación de estas funciones de onda superficiales y valores propios de la energía bajo la presencia de un potencial bias aplicado es un problema difícil, por lo que se utilizan las funciones y valores de energía del sistema no distorsionado. Por lo tanto, el efecto de un potencial bias finito solo afectaría a la densidad de estados relativa a la punta en una cantidad eV. Bajo esta aproximación se puede usar la siguiente expresión para la corriente túnel como una generalización del resultado de Tersoff y Hamann en el límite de bajo bias:

$$I \propto \int_0^{eV} \mathbf{r}_p(\pm eV \pm E) \mathbf{r}_m(E, r_0) dE \quad (2.33)$$

[2.18] C.J. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 319 (1988).

donde $\rho_p(E)$ es la densidad de estados de la punta y $\rho_m(E, r_0)$ es la densidad de estados de la superficie de la muestra evaluado en el centro de curvatura de la punta efectiva r_0 . Todas las energías son medidas con respecto al nivel de Fermi. Ahora puede hacerse la siguiente aproximación generalizando la ecuación (2.26) y utilizando la ecuación (2.30):

$$\mathbf{r}_m(E, r_0) \propto \mathbf{r}_m(E) \exp \left\{ -2(s + R) \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\mathbf{f}_p + \mathbf{f}_m}{2} + \frac{eV}{2} - E \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (2.34)$$

ϕ_p y ϕ_m representan las funciones trabajo de la punta y la muestra, que hasta ahora habíamos considerado con el mismo valor ϕ . Para la corriente túnel se obtiene finalmente:

$$I \propto \int_0^{eV} \mathbf{r}_p(\pm eV \mp E) \mathbf{r}_m(E) T(E, eV) dE \quad (2.35)$$

donde el coeficiente de trasmisión dependiente del bias viene dado por:

$$T(E, eV) = \exp \left\{ -2(s + R) \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\mathbf{f}_p + \mathbf{f}_m}{2} + \frac{eV}{2} - E \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (2.36)$$

Observando estas dos expresiones, el efecto del elemento matriz en la corriente túnel está expresado en términos de una velocidad de decaimiento modificada en la que se han incluido la dependencia de la energía y del potencial bias.

Con respecto a la validez de la aproximación de función de onda s para la punta, usada en la teoría de Tersoff y Hamann, habría que especificar que la mayoría de las puntas utilizadas en STM son de tungsteno y de platino-iridio. Para estos materiales, la densidad de estados en el nivel de Fermi está dominado por los estados d más que por los estados s , y consecuentemente habría que considerar el papel de dichos estados en el cálculo de la corriente túnel. Ha sido argumentado que los estados d decaen mucho más rápidamente que los s y que, por lo tanto, tendrían influencia nula sobre la corriente túnel, debida a que la probabilidad de trasmisión sería altamente reducida para los estados d comparados con los s . Sin embargo, Chen [2.19] argumentó que el decaimiento de los estados d estaba inferido del comportamiento de los átomos libres, mientras que la situación para los estados superficiales d del seno del metal es completamente diferente. Así se ha encontrado tanto teóricamente como experimentalmente que los estados superficiales altamente localizados d_z^2 se extienden mucho más en el vacío que los estados atómicos $6s$ y $5d$. Para determinar la corriente túnel,

[2.19] C. J. Chen, *Phys. Rev. B*, 42, 8841 (1990).

hay que calcular el elemento matriz túnel para funciones de onda de la punta con dependencia angular. Chen mostró que generalmente el elemento matriz túnel puede ser obtenido a partir de la regla de la derivada. Estas derivadas actúan sobre las funciones de onda superficiales de la muestra localizadas sobre la punta, y de esta forma determinar corrientes túnel con funciones atómicas en la punta diferente de las s .

Finalmente, para terminar esta sección habría que hablar de la resolución del STM. La definición de resolución espacial en STM no es trivial, ya que sería necesario conocer lo que el instrumento mediría idealmente y esto no es obvio, ya que el STM no es una técnica solamente microscópica, sino también espectroscópica en el sentido que las imágenes obtenidas dependen críticamente del bias seleccionado, así como de la naturaleza de la punta y de la superficie. De acuerdo a Tersoff y Hamann [2.16] la corrugación viene definida por:

$$\Delta = z_+ - z_- \quad (2.37)$$

donde z_+ y z_- representan los valores extremos del desplazamiento de la punta en un barrido de corriente constante.

La corrugación Δ disminuye exponencialmente con la distancia z desde la superficie:

$$\Delta \approx \frac{2}{\kappa} \exp(-2\sqrt{\kappa^2 + \frac{P_2}{a^2}} - \kappa)z \quad (2.38)$$

κ es la constante de decaimiento y a es la periodicidad de la superficie. Como se observa en esta expresión, la amplitud de corrugación depende críticamente de a . Para periodicidades grandes, $a \gg \pi/\kappa$, la amplitud de corrugación es grande y, prácticamente independiente de la distancia punta-muestra.

En la presente Memoria de Tesis se han utilizado sustratos metálicos. En los estados electrónicos de los metales la imagen STM viene dominada por los estados s y p , si es que tales estados existen en la ventana de energía probada, mientras que los estados d o f son más difíciles de ver [2.20]. Esto puede ser explicado por la más fuerte localización de los estados d alrededor de los “core” atómicos en los metales de transición comparados con los estados de valencia s o p , proporcionando una menor amplitud de los estados d en la posición de la punta. Esa deslocalización de los estados s y p lleva a una distribución electrónica más homogénea que resulta en una pequeña corrugación, como puede ser observado en imágenes del Au (111) de esta Memoria, siempre que no exista reconstrucción superficial. Las

[2.20] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 45 (1987).

corrugaciones típicas en los metales son de 0.1 \AA . Para finalizar este apartado, señalar también que las imágenes STM de los metales, a diferencia de la de los semiconductores no son prácticamente dependientes del voltaje bias. Además, dada la ausencia de un *gap* de energía en el nivel de Fermi, basta aplicar un bias del orden del milivoltio, consiguiendo además con un bias pequeño que para una corriente túnel dada se obtenga mayor resolución espacial como consecuencia de la pequeña separación punta-muestra.

2.4 Modos de Operación

En STM existen dos modos de operación para obtener las imágenes de la superficie de la muestra: el modo de *corriente constante* y el modo de *altura constante*.

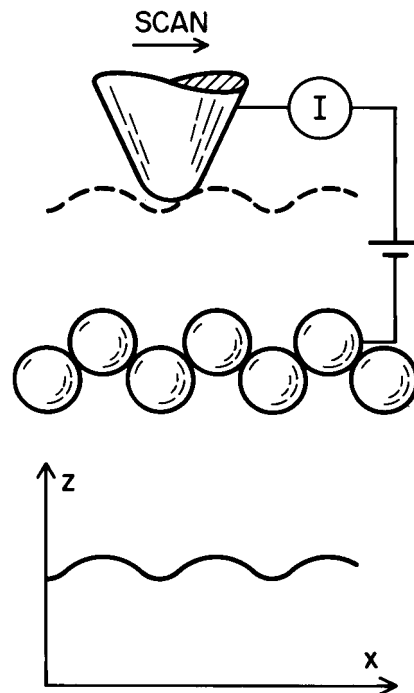


Figura 2.7: Modo de operación de corriente constante.

El modo de corriente constante es el más empleado. En la Figura 2.7 se muestra cómo opera dicho modo. Un circuito de retroalimentación ajusta continuamente la altura z de la punta durante el barrido de la muestra, de manera que la corriente túnel permanece siempre constante. Así el movimiento de la punta va describiendo la topografía de la muestra. La altura z es ajustada aplicando un potencial E_z al piezoeléctrico responsable del movimiento en dicha dirección, mientras la punta barre la superficie de la muestra en las direcciones x e y ,

mediante la aplicación de potenciales E_x y E_y a los piezoeléctricos responsables de los movimientos en x,y . Por tanto, la señal $E_z(E_x,E_y)$ se registra, obteniéndose así la topografía de la muestra $z(x,y)$. Sin embargo, el método de corriente constante presenta el inconveniente de que el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación limita considerablemente la velocidad de barrido y el tiempo de adquisición de datos.

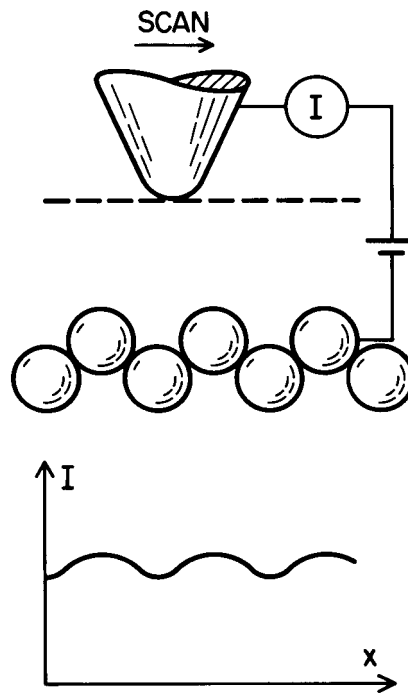


Figura 2.8: Modo de operación de altura constante.

El modo de altura constante permite obtener velocidades de barrido superiores a la del modo de corriente constante. En la Figura 2.8 se muestra como opera el modo de altura constante. La punta barre la superficie de la muestra pero sin ajustar la altura, con el circuito de retroalimentación desconectado, registrándose así la corriente túnel a una altura constante en función de la posición $I_{\text{tun}}(x,y)$. La dependencia exponencial de la corriente túnel con la separación punta-muestra nos permite obtener la topografía de la superficie de la muestra con una alta sensibilidad, incluso a escala atómica. El modo de altura constante está limitado a muestras suficientemente lisas, ya que en el caso de que las muestras sean rugosas se corre el riesgo de romper la punta contra la superficie de la muestra. Otro inconveniente que presenta el modo de altura constante es que las imágenes obtenidas tienen unidades de corriente en el

eje z , lo que nos impide obtener la corrugación de la muestra ya que se necesitaría conocer la altura local de la barrera.

Generalmente, para barridos grandes se emplea el modo de corriente constante mientras que, el modo de altura constante se emplea en barridos pequeños y en superficies suficientemente lisas.

2.5 Componentes del STM

El STM está constituido por varios componentes de suma importancia para el adecuado funcionamiento del mismo. A pesar de que la mayoría de los componentes son esenciales, la punta es el componente clave a la hora de obtener buenas imágenes de la superficie la muestra. Este papel protagonista de la punta radica en el hecho, como ya hemos indicado, que ella es la sonda por donde circula la corriente túnel que nos permite obtener las imágenes, dicho de otra manera, la punta es el “ojo” del microscopio. Pero no sólo con la punta puede funcionar el microscopio, además son necesarios varios dispositivos para poder obtener imágenes, tales como un sistema que desplace la punta sobre la superficie de la muestra, también un dispositivo que permita sujetar la muestra, otro que permita aproximar la punta a la muestra, y otro que convierta la corriente túnel en una imagen de la muestra en la pantalla del ordenador o en una imagen impresa, etc. Con el objeto de ofrecer una visión global, a continuación se describirán cada uno de los componentes del STM, qué papel desempeñan y cómo funcionan. Toda esta descripción estará referida al equipo SPM que tenemos en nuestro laboratorio, es decir, al *NanoScope II E* de la firma comercial *Digital Instruments* (Santa Barbara, California) [2.21].

En la descripción del STM *NanoScope II E* podemos hacer una división en tres dispositivos claramente diferenciados del STM (Figura 2.9):

- Unidad de STM – donde tiene lugar la interacción punta-muestra.
- Controlador – interfase electrónica.
- Estación de trabajo – donde se gestiona la adquisición de datos, el análisis, el procesamiento y la visualización de imágenes.

[2.21] *Scanning Tunneling Microscope (NanoScope III): Instruction Manual, Digital Instruments* (1992).

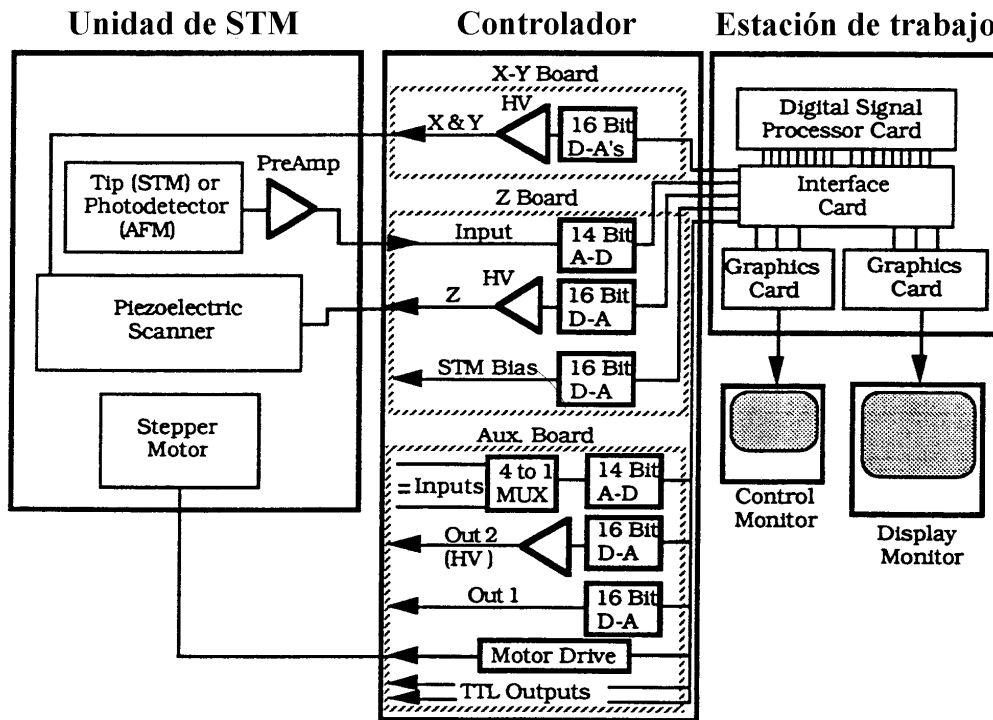


Figura 2.9: Esquema de los componentes electrónicos del STM.

2.5.1 Unidad de STM

La unidad de STM constituye una pieza fundamental, en ella se coloca la muestra y la punta, también contiene el sistema de nanodesplazamiento y de aproximación de la punta. Esta unidad está dividida en tres dispositivos desmontables (Figura 2.10):

- Cabeza de STM – contiene la punta, el dispositivo de nanodesplazamiento y un circuito preamplificador de la corriente túnel.
- Base de la muestra o portamuestra – sujeta la muestra, permite el acercamiento inicial de la punta a la muestra y el desplazamiento de la punta con respecto a la muestra.
- Base de STM – en ella encajan la base de la muestra y la cabeza, y además contiene el motor para el acercamiento final de la punta.

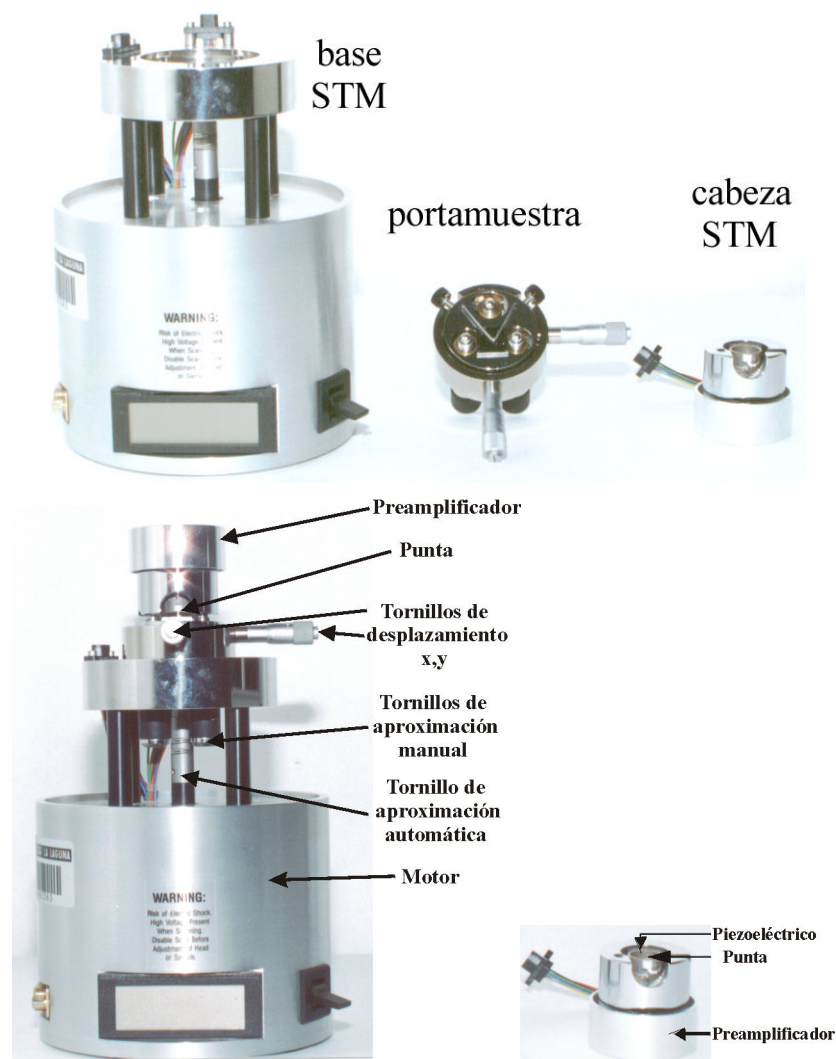


Figura 2.10: STM NanoScope IIE *Digital Instruments*

Cabeza de STM

La cabeza de STM es la responsable de producir el movimiento tridimensional de la punta con respecto a la muestra. El cuerpo de la cabeza está fabricado de una aleación de níquel y cromo y contiene el piezoeléctrico, la punta y un preamplificador de corriente.

Los piezoeléctricos se emplean ampliamente como sistemas de obtención de movimientos cortos y precisos. Un piezoeléctrico es un dispositivo electromecánico que experimenta un cambio en su longitud cuando se le aplica una diferencia potencial eléctrico. Los cristales de muchos compuestos poseen propiedades piezoeléctricas, como por ejemplo el cuarzo. Aunque últimamente, los materiales que más se han desarrollado por sus propiedades piezoeléctricas son las cerámicas policristalinas, tales como titanatos y circonatos de plomo

[Pb(Ti, Zr)O₃] y titanatos de bario, disponibles en una gran variedad de formas, tales como barras, tubos, bimórficos, etc. Este tipo de materiales pueden convertir diferencias de potencial eléctrico desde 1 mV a 1000 V en movimientos mecánicos que van desde distancias menores a 1 Å hasta varias micras.

Si se aplica una diferencia de potencial eléctrico E_p a las caras opuestas de una barra piezoeléctrica (Figura 2.11) de espesor h y longitud l , se obtiene un desplazamiento Δl en la dirección perpendicular dado por:

$$\Delta l = d_{31} \frac{l}{h} U_p \quad (2.38)$$

donde d_{31} corresponde al *coeficiente de deformación piezoeléctrico* de dicho material. Los subíndices 1, 2, 3 representan respectivamente las direcciones cartesianas x , y , z . Por convenio se toma 3 como la dirección de polarización, desde el electrodo positivo al negativo. El primer subíndice del coeficiente de deformación piezoeléctrico indica la dirección en que el campo eléctrico es aplicado, y el segundo indica la dirección de deformación inducida.

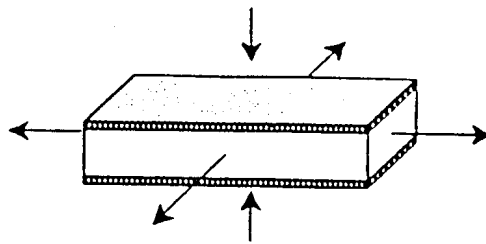


Figura 2.11: Barra piezoeléctrica.

La punta también se puede desplazar en las tres direcciones del espacio mediante un piezoeléctrico en forma de tubo (Figura 2.12). Para ello, la parte externa del tubo se divide en cuatro electrodos, siendo un par de electrodos opuestos los responsables del movimiento en la dirección x , y el otro par es el responsable del movimiento en la dirección y .

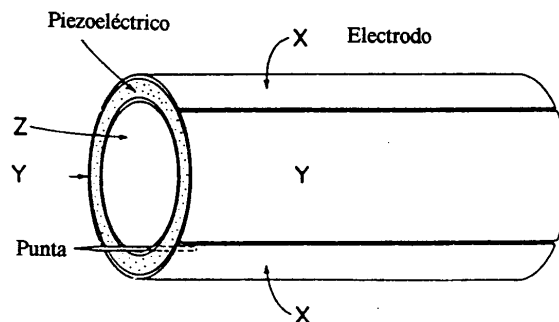


Figura 2.12: Tubo piezoeléctrico y disposición de los electrodos responsables del movimiento en x, y, z .

Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos X y $-X$ se produce el movimiento en el eje x, y cuando se aplica entre los electrodos Y y $-Y$ se produce el movimiento en el eje y. El movimiento en el eje z se origina por expansión y contracción a lo largo del tubo, lo cual se obtiene aplicando una diferencia de potencial entre los cuatro electrodos externos (X, $-X$, Y, $-Y$) y el interior del tubo piezoeléctrico.

El *NanoScope II E* emplea un tubo piezoeléctrico de 1.3 cm de diámetro interno que se encuentra recubierto de poliuretano para minimizar la pérdida de corriente que se puede producir por humedad o contaminación.

Los tubos piezoeléctricos, como todo sistema mecánico, tienen una frecuencia de resonancia que puede causar oscilaciones al sistema. Cuanto mayor sea la frecuencia de resonancia menos sensible es el tubo a la vibración externa.

Digital Instruments comercializa las cabezas en función de la amplitud de barrido del piezoeléctrico, en la siguiente tabla se muestran las diferentes cabezas existentes y sus valores nominales de amplitud de barrido.

Cabeza	Barrido (μm)
A	0.4
D	12
J	75
G	125

Uno de los problemas que presentan los piezoeléctricos es la deriva térmica o *drift*, este se debe a cambios lentos de temperatura entre materiales con coeficiente de expansión térmico diferentes. Cuando se tienen dos materiales con una diferencia en los coeficientes de expansión térmico $\Delta\alpha$ y a una diferencia de temperatura ΔT , se produce un desplazamiento del piezoeléctrico Δl_d debido al *drift* térmico dado por:

$$\frac{\Delta l_d}{l} = \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (2.39)$$

Cuanto menor sea el *drift* menor será la distorsión de la imagen con respecto a la superficie real de la muestra. El *drift* térmico se puede reducir considerablemente si los materiales con los que se construye la cabeza, y en especial el piezoeléctrico que lo forma, tienen coeficientes de expansión térmico similares, así los piezoeléctricos de cerámica ($\alpha \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) fijados en estructuras de acero inoxidable ($\alpha \approx 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) reducen considerablemente el *drift*. También se puede reducir el *drift* empleando piezoeléctricos con diseños de alta simetría.

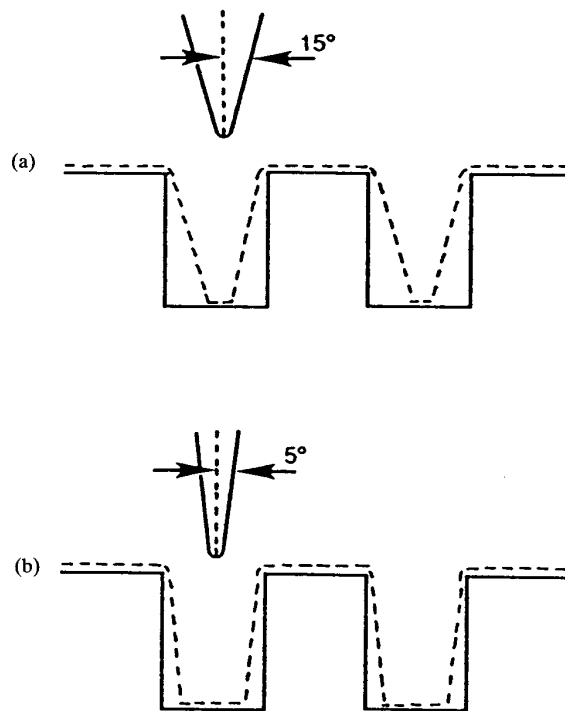


Figura 2.13: Efecto de la geometría de la punta en la medida de cavidades de $0.75 \mu\text{m}$ de ancho y $1 \mu\text{m}$ de profundidad: (a) punta con un radio de 500 \AA y un ángulo de 15° , (b) punta con un radio de 500 \AA y un ángulo de 5° .

La punta quizás sea el componente más crítico del STM, así como su preparación y caracterización. Dado que la corriente túnel depende exponencialmente de la separación punta-muestra, el átomo de la punta más próximo a la superficie tiene la mayor contribución a la corriente túnel. Otro átomo de la punta que esté sólo 3 \AA más alejado de la superficie contribuirá menos del 0.1% a la corriente túnel. Por ello, cuando se trate de estudios de resolución atómica de superficies relativamente lisas, la punta debe ser monoatómica siendo menos importante su forma macroscópica. También puede suceder que la punta sea doble, es decir que tenga dos átomos a la misma distancia de la superficie, originándose una imagen distorsionada.

En los estudios de estructuras a mayor escala, tales como estudios de rugosidad de la muestra, la geometría macroscópica de la punta también tiene un papel relevante (Figura 2.13). Una punta relativamente ancha no podrá penetrar en las cavidades más estrechas de la superficie de la muestra dando lugar a imágenes con una rugosidad aparentemente menor.

El material con el que se construye la punta también es fundamental. En cualquier instante del barrido la punta puede entrar en contacto con la superficie de la muestra. Para evitar la destrucción de la punta es conveniente que esta se construya con un material

relativamente duro. Las puntas de tungsteno son las que más se han empleado, sobre todo cuando se trabaja en condiciones de vacío, aunque las de molibdeno e iridio también se han empleado bastante. Las puntas más resistentes que se han fabricado son las preparadas a partir de cristales de carburo de titanio y las de diamante con iones implantados.

En los estudios de STM llevados a cabo al aire o en condiciones de vacío, se eligen materiales inertes para la fabricación de las puntas, como por ejemplo metales nobles como Pt y Au. Sin embargo, estos materiales son bastante endebles y las puntas se doblan fácilmente al tocar la superficie de la muestra. Por ello, estos metales se alean con otros para aumentar su dureza, empleándose aleaciones tales como Pt-Ir, que es una de las más empleadas actualmente.

La composición química de la punta también es de gran importancia. La formación de capas de óxido o de contaminación, aunque sea sólo de varios nanómetros de espesor, producen un descenso enorme de la corriente túnel, pudiéndose producir el contacto entre la muestra y la punta, lo que supondría su ruptura.

Existen varios procedimientos para la fabricación de puntas de STM, siendo los más usuales los métodos electroquímicos y los métodos mecánicos de corte. Los métodos electroquímicos permiten obtener puntas de radio de curvatura de 10 nm o incluso menores mediante la electrodisolución de un alambre metálico. En la Figura 2.14 se muestra cómo es posible obtener mediante electrodisolución una punta de tungsteno. La elección de la disolución depende del material de la punta. Para el caso de las puntas de tungsteno son apropiadas las disoluciones 5 M de KOH o NaOH. El alambre de tungsteno se sumerge en la disolución recubierto de un material que impida la electrodisolución en la parte sumergida y sólo permita la de la parte próxima a la superficie. Se aplica un potencial constante 1-10 V frente a un contraelectrodo de Pt. Mientras se va disolviendo, el alambre adelgaza gradualmente hasta que la parte sumergida rompe y cae debido a su propio peso. El trozo de la parte inferior, que es el utilizado como punta, debe caer en un receptáculo que evite el daño de la punta. Este método resulta apropiado porque proporciona puntas de geometría bien definidas, las cuales son adecuadas para el caso de muestras rugosas. Sin embargo, las puntas obtenidas por este método están recubiertas por una no deseada capa de óxido de varios nanómetros de espesor, como consecuencia de la reacción electroquímica, y que posteriormente debe ser eliminada.

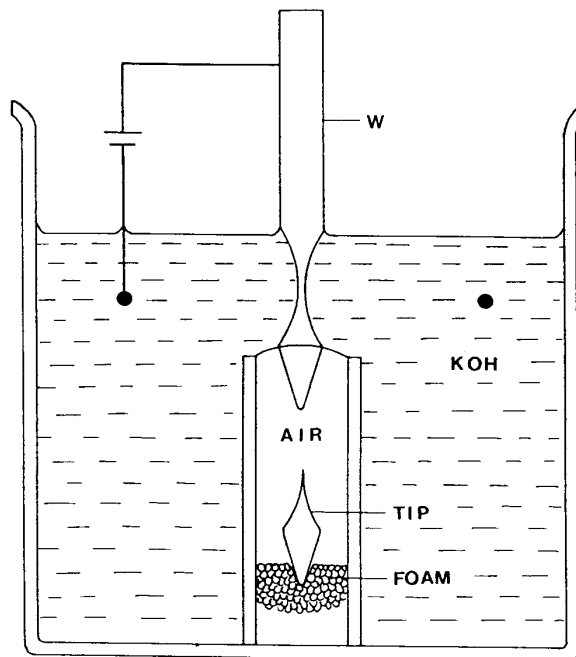


Figura 2.14: Obtención de puntas de tungsteno mediante disolución electroquímica.

Por otro lado tenemos los métodos mecánicos de corte, estos consisten en un procedimiento que facilita el corte de un alambre metálico, de manera que dicho corte proporciona una punta aguda que asegura la obtención de la resolución atómica. Anecdóticamente podemos decir que los primeros equipos construidos de STM obtenían las puntas mediante el corte oblicuo de un fino alambre metálico con unas tijeras, el éxito de la operación dependía en gran medida de la experiencia del usuario. Actualmente este método se ha mejorado considerablemente gracias al mecanizado del corte. Así las puntas de Pt-Ir comercializadas, que son las más usadas en STM para resolución atómica, se obtienen mediante este método. Sin embargo, este método proporciona puntas de geometría irregular, aunque evita la formación de capas de óxido sobre la misma.

Aparte de los métodos para la obtención de puntas de STM ya mencionados, actualmente existen o se están desarrollando otros, como por ejemplo aquellos que emplean técnicas de bombardeo de iones, deposición de fase vapor o la combinación de métodos electroquímicos y de corte.

La punta va unida al extremo inferior externo del tubo piezoléctrico mediante un receptáculo cilíndrico, de acero inoxidable y de 0.3 mm de diámetro interno recubierto de un material polimérico (Figura 2.11). Las puntas tienen un diámetro de 0.25 mm y quedan fijadas al introducirlas en el receptáculo ligeramente dobladas.

En la parte superior de la cabeza se halla un amplificador de corriente túnel que permite aumentar la relación señal-ruido del instrumento.

Base de la Muestra

La base de la muestra desempeña principalmente tres funciones: fijar la muestra, mantener la cabeza, y permitir el cambio de zona de observación en la muestra.

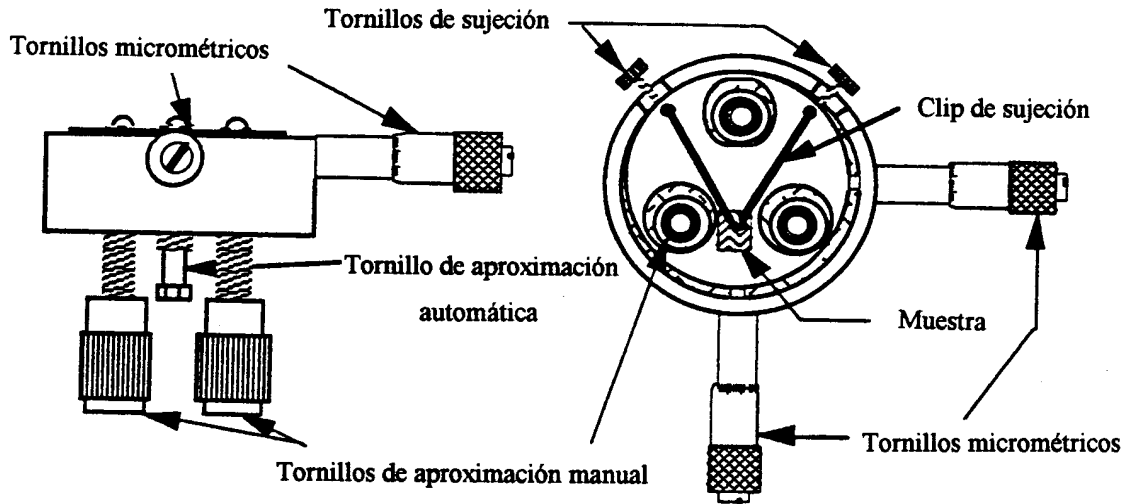


Figura 2.15: Base de la muestra de STM.

Es muy importante que la muestra esté bien fijada para evitar vibraciones. El sistema para sujetar la muestra consiste en un *clip* de acero sujeto con dos tornillos que presiona la muestra (2.10 y Figura 2.15). Este sistema permite fijar muestras de hasta 1 cm de ancho por 2 cm de largo y un grosor de 1 cm. Los tornillos permiten ajustar el *clip* al espesor de la muestra, y además proporciona un contacto eléctrico adicional.

Con el fin de mantener la cabeza sobre la base, existen tres tornillos invertidos en una disposición triangular. La parte superior de estos tornillos tiene forma hemiesférica, de manera que los dos tornillos anteriores encajan perfectamente en dos agujeros que posee la cabeza, además los tornillos están magnetizados lo que proporciona una gran estabilidad al conjunto. Se ha comprobado que el campo magnético utilizado no afecta a la corriente túnel.

Los dos tornillos anteriores permiten un acercamiento manual de la punta a la superficie de la muestra. El tornillo posterior, que no posee un agujero análogo en la cabeza, es movido por un motor de alta precisión en la operación de acercamiento o alejamiento automático de la punta. Cuando el tornillo sube, la cabeza se inclina ligeramente hacia delante y la punta se acerca a la muestra. Para llevar a cabo la operación de acercamiento de la punta,

primero se acerca la punta lo más posible a la superficie de la muestra mediante los tornillos anteriores y con ayuda de un microscopio óptico, luego cuando se acciona el motor el tornillo posterior se aproxima hasta que se establece la corriente túnel.

Para cambiar de zona de observación en la superficie de la muestra, la base posee unos tornillos micrométricos que permiten trasladar la muestra en la dirección x,y hasta una distancia de 1 mm. De esta manera se puede cambiar la zona de observación sin tener que desmontar la cabeza y la muestra.

Base del STM

La base del STM además de mantener la base de la muestra contiene y la cabeza, el motor de aproximación de la punta y un bipotenciostato/galvanostato para trabajar en el modo *in-situ* electroquímico.

El sistema de aproximación empleado por el *NanoScope II E* se basa precisamente en un tornillo de alta precisión movido por un motor eléctrico de baja potencia. Este motor posee un eje que encaja en el tornillo posterior de la base de la muestra (Figura 2.11), al subir este tornillo la cabeza se inclina ligeramente hacia delante permitiendo que la punta se acerque a la muestra y se establezca la corriente túnel. El motor es capaz de dar 800 pasos por vuelta, la punta se mueve verticalmente 50 nm por paso para las cabezas A y D, y 130 nm por paso para las cabezas J y G. De esta forma se consigue un acercamiento preciso de la punta a la superficie de la muestra.

2.5.2 Controlador

El controlador además de actuar de interface electrónica entre la unidad de STM y la estación de trabajo, contiene varios circuitos electrónicos fundamentales para el STM. El controlador está constituido por una fuente de voltaje que genera las diferencias de potenciales necesarias para ser aplicadas a los piezoeléctricos, el circuito X-Y que produce el barrido de la punta, el circuito Z que controla la posición vertical de la punta y por el circuito Auxiliar que proporciona líneas de entrada y salidas para los demás componentes.

Circuito X-Y

Este circuito genera los voltajes necesarios para barrer la punta en las direcciones X e Y. Para ello recibe desde la estación de trabajo datos digitales de 16 bits que contienen información del barrido de potencial que hay que aplicar a los piezoeléctricos tanto en los canales X como Y. Esta señal se transforma en analógica mediante un convertidor digital-

analógico (D-A). Luego la señal es amplificada mediante un amplificador operacional de alto voltaje hasta los valores necesarios para ser aplicados a los piezoeléctricos (± 220 V máximo).

Circuito Z

Este circuito permite obtener una señal de retroalimentación y ajustar la posición Z de la punta, también genera la diferencia de potencial entre la punta y la muestra (voltaje bias).

El circuito Z emplea la corriente túnel como entrada, luego mediante un conversor analógico-digital (A-D) de 14 bits de resolución transforma la señal en digital y la lleva a la estación de trabajo, allí es procesada y usada como señal de retroalimentación para ajustar la posición Z de la punta y por tanto la corriente túnel a un valor prefijado.

Este circuito también mueve la punta en la dirección Z de manera análoga al circuito X-Y. Recibe digitalmente desde la estación de trabajo datos de los potenciales que debe aplicar para mover la posición Z de la punta. Estos datos son transformados en analógicos por un conversor D-A de 16 bits, luego la señal se lleva a un amplificador operacional para amplificarla hasta los valores de potencial que son aplicados a el piezoeléctrico.

El circuito también es capaz de aplicar el voltaje bias entre la punta y la muestra, para ello recibe de la estación de trabajo una señal digital de 16 bits que transforma en analógica mediante un conversor D-A, luego la señal es amplificada mediante un amplificador (± 10 V máximo) para ser finalmente aplicada.

Circuito Auxiliar

Este circuito es similar al circuito Z, pero sus salidas son usadas sólo como canales auxiliares. Además posee seis salidas digitales, de las cuales dos son salidas no dedicadas TTL y las otras cuatro se emplean para controlar el motor de aproximación automática.

2.5.3 Estación de Trabajo

La estación de trabajo está constituida por un PC 80486 convencional al que se le ha añadido una tarjeta procesadora de señal digital o DSP (*Digital Signal Processor*) y una tarjeta interfase, ambas de *Digital Instruments*.

La tarjeta DSP es la encargada de generar los barridos X e Y, a la vez que controla la altura Z del piezoeléctrico a partir de la corriente túnel. Esta tarjeta posee un procesador de señal digital *Motorola 56001* y está conectada al ordenador a través de un *bus AT*.

La tarjeta interfase permite la conexión entre la tarjeta DSP y el controlador. Esta tarjeta es la encargada de generar señales de tiempo, también habilita la entrada y salida de datos en el controlador.

El *software* del *NanoScope II E* (v. 4.23r3) es una poderosa herramienta que actúa de interfase entre el STM y el usuario. Este *software* posee dos niveles de trabajo. En primer lugar un nivel denominado *Real-Line* que permite modificar los parámetros experimentales de la técnica, tales como el potencial bias aplicado, el modo de operación, el valor de la corriente túnel, las ganancias del circuito de retroalimentación, la amplitud y la velocidad de barrido, valores de potencial o corriente en la modalidad electroquímica, etc. De esta manera se obtienen imágenes de la superficie de la muestra en tiempo real que son almacenadas en el disco duro del ordenador. El segundo nivel denominado *Off-Line* corresponde a el ámbito de análisis y modificación de las imágenes. Las imágenes se pueden visualizar directamente en la pantalla del monitor o imprimir mediante una representación bidimensional (*Top View*), que emplea una escala de colores para simbolizar las alturas, o mediante un representación tridimensional (*Surface Plot*).

Este software posee numerosas aplicaciones para el análisis y el tratamiento de las imágenes, a continuación se indican aquellas que destacan por su especial utilidad:

- *Cross Section* - proporciona la imagen de un corte transversal de la superficie de la muestra según una dirección prefijada, permitiendo medir distancias horizontales, alturas y ángulos.
- *Roughness* - calcula los parámetros de rugosidad, incluyendo el cambio máximo de altura, la altura media, y su desviación estándar.
- *Grain Size* - muestra un histograma de la distribución del tamaño de grano en la superficie, así como el valor medio y la desviación estándar.
- *Zoom* - muestra una ampliación de una zona seleccionada de una imagen.
- *Lowpass* - muestra una imagen obtenida a partir de reemplazar en la imagen original cada punto por el valor promedio de una celda de 3×3 puntos.
- *Highpass* - reemplaza cada punto de la imagen original por la diferencia promedio entre el punto y cada uno de sus ocho vecinos. Esta operación es muy útil para resaltar las diferencias de altura.
- *Flatten Auto* - reduce en la imagen los efectos de inclinación o vibración en la dirección *y*, para ello ajusta un polinomio de orden prefijado (0-3) para cada línea de barrido y lo resta.

- *Planefit Auto* - disminuye la inclinación en los ejes x e y , ajustando un polinomio por mínimos cuadrados a la imagen.
- *Erase scan lines* - sustituye líneas de barrido de la imagen seleccionadas por el valor medio de los punto vecinos. Este comando es útil para eliminar el ruido de la imagen.
- *Spectrum 2D* - aplica la transformada de *Fourier* bidimensional a la imagen, obteniendo una imagen con las frecuencias que más se reproducen. Este comando es muy útil para analizar la periodicidad de una red atómica.

En ciertas ocasiones es necesario recurrir a aplicaciones diseñadas específicamente para el análisis de una determinada propiedad de la imagen. Estas aplicaciones son diseñadas en lenguajes de programación de alto nivel, como FORTRAN o C, permiten la lectura de los datos del fichero de la imagen, en el formato que es almacenado por el *NanoScope*, y el análisis de la propiedad en cuestión. Dentro de este grupo debemos señalar las siguientes aplicaciones, por su utilidad en el desarrollo de esta Tesis, diseñadas por el Dr. José M. Vara del Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid:

- *Islas* – permite determinar la dimensión fractal de agregados aislados y distribuidos sobre la superficie de un sustrato plano.
- *Scalnan* – estima el coeficiente de rugosidad α (ver capítulo 7) a partir del análisis de rugosidad con el tamaño del sistema.
- *Sección* – traza secciones transversales de la muestra y permite su exportación a un fichero de datos.

Con objeto de determinar la densidad de núcleos o islas de manera rápida y simple, dada la importancia que tiene este parámetro en varios de los estudios llevados a cabo, se desarrolló la aplicación denominada *Núcleos* (Anexo 3).

2.6 Aislamiento de la Vibración

La vibración es uno de los problemas más serios en STM. La vibración que afecta a un STM puede ser debida a dos fuentes principalmente: la vibración del edificio y el ruido acústico. Para obtener una resolución vertical de 0.01 \AA (1 pm) en un STM, la cual es necesaria cuando se trata de obtener resolución atómica en la superficie de una muestra, se requiere una estabilidad en la separación punta-muestra de 0.1 pm. Esta cifra es como mínimo seis órdenes de magnitud más pequeña que la amplitud de vibración típica del suelo

(0.1-1 μm). La estabilidad requerida se alcanza mediante la combinación de un sistema de aislamiento de vibración y un diseño adecuado del STM.

Para obtener la mayor estabilidad posible, el STM se ha colocado en una habitación cerrada e insonorizada situada en la planta más baja del edificio de la Facultad de Química de esta Universidad, donde las vibraciones suelen ser considerablemente menores.

Además se ha colocado la unidad STM sobre una mesa constituida por una estructura metálica, dos bloques de hormigón de aproximadamente 50 kg cada uno, y dos láminas de plomo de aproximadamente 20 kg cada una colocadas entre los bloques de hormigón. También se han empleado varios sistemas de aislamiento de ruido suministrados con el STM, tales como una almohadilla que se coloca bajo la unidad de STM para amortiguar la vibración, una capucha de goma-espuma que cubre la unidad STM evitando el ruido acústico, y una campana metálica que evita el ruido eléctrico. De esta forma se pudo obtener imágenes de resolución atómica de alta calidad sin necesidad de recurrir a otros sistemas de aislamiento de la vibración más sofisticados.

2.7 Calibración del STM

La única parte del STM que debe ser calibrada cada cierto tiempo (aproximadamente cada 3-4 meses) son los piezoeléctricos de las cabezas. La razón de esta calibración radica en el hecho de que el piezoléctrico puede modificar ligeramente su respuesta en relación al potencial aplicado, lo que provoca la obtención de imágenes deformadas o con distancias no reales.

Para establecer si una determinada cabeza necesita ser calibrada se recurre a muestras patrón, es decir, a aquellas que nos permiten verificar que determinadas características de la superficie de la propia muestra se encuentran a una distancia conocida. Así, se emplean diferentes muestras patrón en función del tamaño máximo de barrido de la cabeza [2.22].

[2.22] F. Terán, *Tesis Doctoral*, Universidad de La Plata, Argentina (1998).

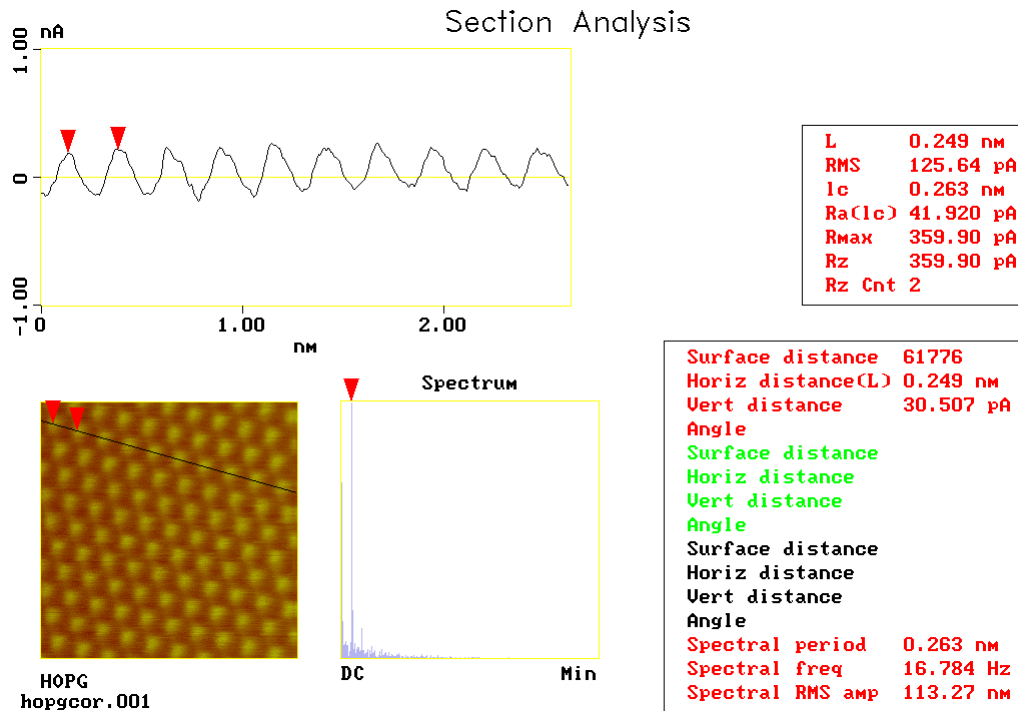


Figura 2.16 :Análisis de sección transversal de una imagen STM de HOPG obtenida con la cabeza A.

En el caso de la cabeza A, la cual posee un tamaño máximo de barrido de 400 nm, y que es la cabeza empleada para obtener imágenes de resolución atómica, se emplea el grafito pirolítico altamente orientado o HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) como patrón de calibración del piezoeléctrico en las direcciones X e Y de barrido. La imagen STM de una de estas muestras en una escala de aproximadamente $5 \times 5 \text{ nm}^2$ debe proporcionar una visión de átomos de C dispuestos según una red de hexágonos centrados con una separación entre átomos más próximos de 0.246 nm. El análisis de sección transversal de la imagen debe mostrar como la distancia entre átomos vecinos se aproxima a el valor indicado (Figura 2.16). Esta imagen no muestra la verdadera red atómica del HOPG, la cual consiste en una red de hexágonos no centrados con distancia entre átomos vecinos de 0.142 nm, sino la red que se obtiene cuando sólo se observan tres de los seis átomos de C del hexágono de la red original. La razón de esto se discutirá posteriormente en capítulo 6. Debe procurarse tomar las imágenes después de un cierto tiempo, donde ya haya desaparecido la distorsión inicial producida por el *drift*. También debe promediarse un gran número de medidas de la distancia entre vecinos más próximos y en todas las regiones de las imágenes, ya que una medida aislada puede ser poco indicativa del valor real.

En el caso de la cabeza D, la cual posee un tamaño máximo de barrido de aproximadamente 12 μm , la firma comercial *Digital Instruments* proporciona una red de retículos cuadrados de 1 μm de lado para su calibración. Dicha red, fabricada mediante una técnica que emplea un haz de láser para construir los retículos, nos permite calibrar los desplazamientos del piezoeléctrico en las direcciones X e Y. En la Figura 2.17 se muestra el análisis de sección transversal de una imagen STM de la red de calibración.

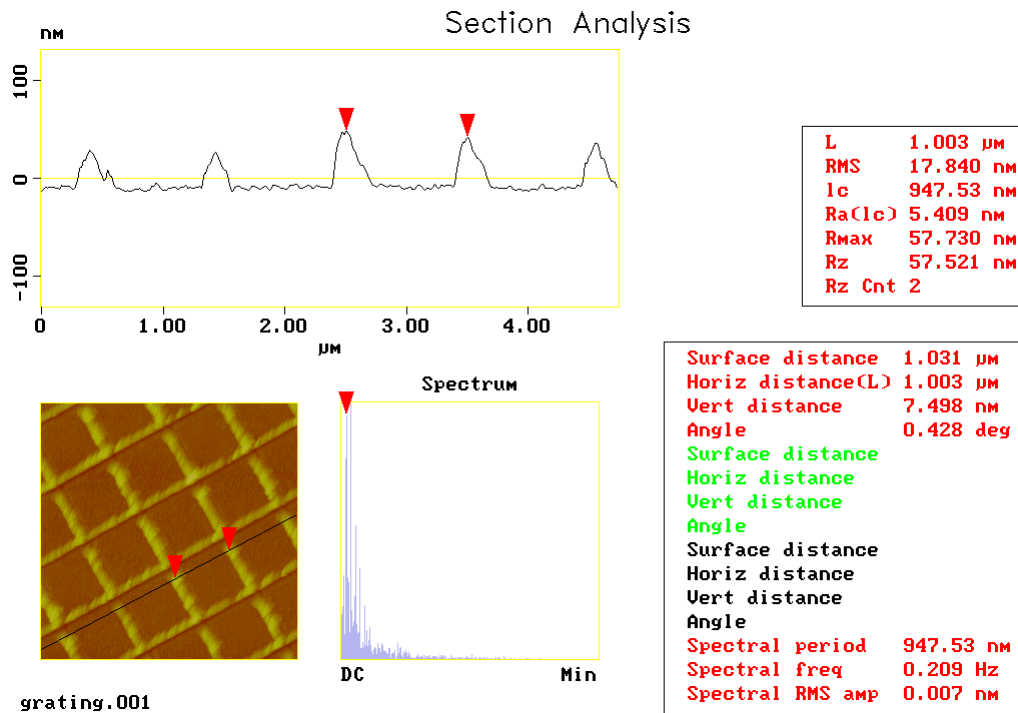


Figura 2.17: Análisis de sección transversal de una imagen STM de una red de calibración obtenida con la cabeza D.

Para verificar la adecuada calibración del piezoeléctrico según la dirección Z en las cabezas de STM, generalmente, se emplea el procedimiento descrito por Guckenberger *et al.*. Este consiste en comprobar que la altura vertical entre escalones contiguos de las terrazas monoatómicas de Au(111) es de un valor de 0.243 nm.

Después de haber verificado la calibración de las cabezas, en el caso de que los valores medidos se alejen de los establecidos, o se observen imágenes con deformaciones, hay que recurrir a una calibración del piezoeléctrico. Para ello debe modificarse los valores de los parámetros del fichero de calibración de cada piezoeléctrico hasta conseguir una imagen de calibración con las distancias esperadas, es altamente recomendable seguir el procedimiento descrito en el manual del equipo [2.16].

2.8 Aplicación de la STM al Estudio de la Interfase Electroquímica

Como ya indicamos al principio de este capítulo, la STM es una técnica extremadamente versátil, ya que nos permite estudiar la superficie de una muestra en diversas condiciones (al aire, en vacío, en líquidos, a diferentes temperaturas, en atmósfera controlada, etc.). Desde la perspectiva electroquímica, la STM es especialmente interesante desde la modalidad *ex situ* e *in situ*. A continuación se describe cómo opera cada una de estas modalidades.

2.8.1 STM *ex situ*

En la STM *ex situ* con fines electroquímicos, la muestra después de haber sido sometida a un proceso electroquímico determinado en una celda convencional, es transferida al STM para llevar a cabo un estudio de su superficie. En esta modalidad el STM opera al aire, con lo cual el sistema en estudio nos debe asegurar cierta estabilidad después de haber sido retirada de la disolución. En caso contrario el estudio no sería viable. Esta modalidad es útil en estudios de electrodeposición o corrosión, ya que la superficie de la muestra después de ser modificada electroquímicamente permanece estable, o bien la velocidad de cambio es baja. También esta modalidad resulta interesante en el estudio de adsorción espontánea de moléculas orgánicas sobre sustratos cristalinos, dado que estas moléculas quedan fuertemente adheridas a la superficie del sustrato (quimisorción).

En esta modalidad, el STM durante la medida hace barrer la punta sobre la superficie de la muestra, a la vez que aplica una diferencia de potencial entre la punta y la muestra, denominada potencial bias (E_{bias}), y registra la corriente túnel (I_{tun}) que se establece. En el caso de que se trabaje en el modo de corriente constante, la posición z del piezo es ajustada continuamente mediante el circuito de retroalimentación para así mantener I_{tun} constante (ver sección 2.4). Mientras que en el caso de trabajar en el modo de altura constante, se registra I_{tun} en función de la posición de la punta a una altura z constante.

En la modalidad STM *ex situ* los parámetros más importantes a establecer durante la medida son los de condiciones túnel, como son I_{tun} y E_{bias} . Aunque también debemos fijar los parámetros relacionados con el barrido (tamaño y velocidad de barrido principalmente) y los relacionados con el circuito de retroalimentación (ganancias integral y proporcional).

Generalmente, cuando se estudian muestras de una alta rugosidad (superior a 100-200 nm) se emplea el modo de corriente constante, se fija un valor de E_{bias} superior a los 200 mV

y I_{tun} en torno a 1 nA o valores inferiores. Mientras que cuando las muestras son poco rugosas (por ejemplo superficies monocristalinas) es posible bajar el valor de E_{bias} desde 200 mV hasta incluso unos 20 mV y subir I_{tun} hasta por encima de 10 nA. En este último caso es también posible trabajar en el modo de altura constante. Aunque en última instancia la condiciones óptimas para la obtención de imágenes STM deben ser ajustadas en función de la naturaleza de la muestra. En el caso que estemos estudiando una muestra que pueda ser modificada por la presencia de la punta durante el barrido, como por ejemplo en el estudio de moléculas orgánicas adsorbidas débilmente sobre monocristales como Au(111), es conveniente trabajar en el modo de corriente constante empleando unos valores de E_{bias} altos (0.8-2 V) y de I_{tun} bajos (50-500 pA), de esta manera la punta permanece relativamente alejada de la superficie de la muestra y lo que evita una modificación de la misma.

2.8.2 STM *in situ* Electroquímico (ECSTM)

Quizás sea la STM *in situ* la modalidad más atractiva desde el punto de vista electroquímico. En este caso el estudio de la interfase electrodo-disolución se lleva a cabo directamente. Es decir, la STM *in situ* nos permite observar en tiempo real lo que está sucediendo sobre la superficie de un electrodo inmerso en una disolución electrolítica cuando este se somete a programa de potenciales o de corrientes determinado. Esta modalidad ha sido aplicada con éxito en el estudio de procesos de deposición y disolución electroquímica de metales y aleaciones, permitiendo la observación de numerosos procesos superficiales sobre el electrodo. También se ha empleado la STM *in situ* en el estudio de electroadsorción de especies iónicas y no iónicas sobre sustratos metálicos monocristalinos tales como Au(111) o Au(100).

En la modalidad STM *in situ* se opera de diferente manera que en la modalidad *ex situ*. Ahora se emplea una celda electroquímica de pequeñas dimensiones que se adapta a una base de la muestra del STM. Esta celda (Figura 2.18) está constituida por un bloque rectangular de Kel-F con un hueco circular en el centro, un anillo de Teflon (O-ring) que se coloca en la región intermedia que aísla la disolución, y de una pieza metálica que encaja en la base de la muestra y que permite el contacto eléctrico del electrodo de trabajo.

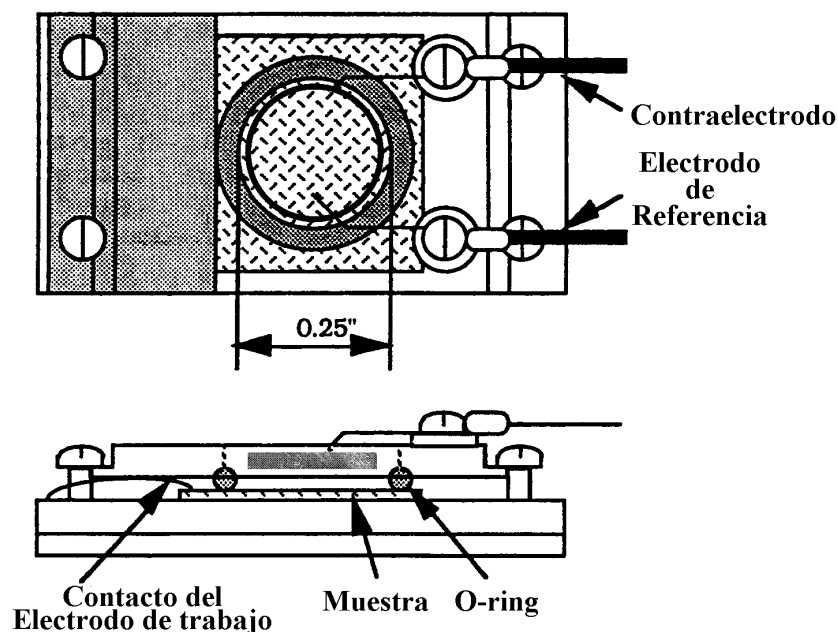


Figura 2.18: Celda electroquímica para STM *in situ*.

Esta celda está constituida por tres electrodos como una celda convencional. La muestra actúa de electrodo de trabajo. Como contraelectrodo generalmente se emplea un anillo de Pt de gran área. Y se utiliza un electrodo de quasi-referencia de Pd/H₂, que consiste en un alambre de Pd sometido previamente durante 6-12 horas a la reducción electroquímica de H₂ a partir de una disolución 0.5 M de H₂SO₄. El H₂ formado durante la reducción es absorbido por el metal, dando lugar a un electrodo de referencia con un potencial estable durante al menos 2-4 horas, lo cual es suficiente para las experiencias de STM *in situ*. También se emplea como electrodo de referencia un alambre de Pt o del metal presente en la disolución. Generalmente antes de introducir la disolución de trabajo en la celda electroquímica del STM, esta es desaireada mediante flujo de Ar en una celda convencional durante 1-2 horas. Para evitar que mientras se realiza la medida la disolución esté en contacto con el aire, se ha acoplado una campana de vidrio a la unidad de STM con entrada y salida de Ar, minimizando así las interferencias electroquímicas debidas a la presencia de oxígeno en la disolución.

Cuando se trabaja en la modalidad STM *in situ* electroquímica se debe establecer, además de los parámetros propios de la STM *ex situ* (E_{bias} , I_{tun} , etc.), los valores de los parámetros electroquímicos. Durante cada experiencia la celda se puede mantener bajo control potencioestático o galvanostático, estableciendo el potencial del electrodo de trabajo (E) con respecto al potencial del electrodo de referencia (E_{Ref}) o la corriente (I) que circula

entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo respectivamente. Aunque en este caso existe la dificultad añadida que al mismo tiempo el STM debe controlar la I_{tun} que circula entre la punta y el electrodo de trabajo. Por ello la unidad de STM posee un bipotenciostato/galvanostato que permite controlar simultáneamente el efecto túnel y la electroquímica del sistema. En la Figura 2.19 se muestra un esquema de los circuitos de amplificadores operacionales utilizados cuando la celda está bajo control potencioestático (Figura 2.19 (a)) o galvanostático (Figura 2.19 (b)).

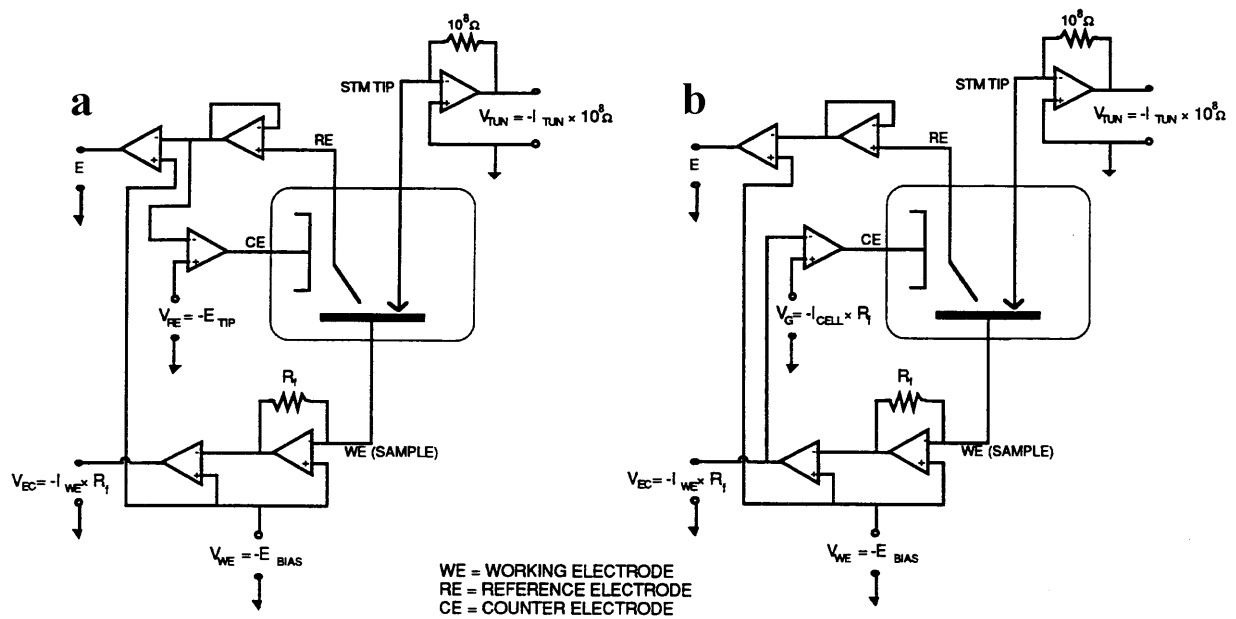


Figura 2.19: Esquema del la modalidad ECSTM (a) potencioestático y (b) galvanostático.

Dado que por un lado se debe controlar el potencial aplicado al electrodo de trabajo (E), y al mismo tiempo se debe establecer una diferencia de potencial entre la punta y el electrodo de trabajo (E_{bias}), esto nos lleva irremediamente a la existencia de la siguiente relación entre el potencial al que está sometida la punta (E_{tip}) y los potenciales que caracterizan al fenómeno túnel y al proceso electroquímico:

$$E_{tip} = E_{bias} + E, \quad (2.40)$$

siendo tanto E_{tip} como E , potenciales medidos con respecto al potencial del electrodo de referencia (E_{ref}).

Como la punta del STM es de Pt-Ir, cuando esta es introducida en la disolución electrolítica y se aplica un potencial E_{tip} se originan sobre ella procesos de naturaleza electroquímica. Estos procesos dan lugar a la existencia de una corriente faradaica que

compite seriamente con la corriente túnel establecida entre la misma punta y el electrodo de trabajo. Este fenómeno llega a ser un inconveniente a la hora de obtener imágenes, ya que estas resultan distorsionadas considerablemente. También puede suceder que tenga lugar la adsorción de determinados componentes de la disolución o de intermedios de reacción sobre la propia punta. Para evitar estas interferencias en la punta, cuando se trabaja en medios electrolíticos, se recurre a recubrirla con un material inerte denominado Apiexon que disminuye al mínimo el área metálica de la punta expuesta a la disolución, sólo quedando descubierta la parte más afilada, la cual es suficiente para establecer la corriente túnel (Figura 2.20). En estos casos lo más adecuado consiste en estudiar previamente el comportamiento electroquímico de la punta en la disolución de trabajo, para así buscar un rango de potencial de E_{tip} donde la punta sufra las mínimas interferencias electroquímicas posibles.

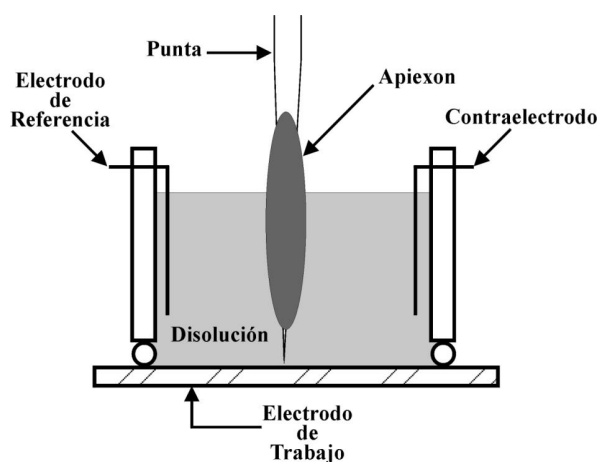


Figura 2.20: Esquema de la punta de en ECSTM.

En esta modalidad ECSTM, los parámetros relacionados con el efecto túnel y con la electroquímica del sistema son críticos para poder llegar a poner en funcionamiento una experiencia. En primer lugar, como ya se ha señalado anteriormente, el valor de E_{tip} es fundamental que se fije en un valor de potencial donde la punta presente la menor corriente faradaica posible, ya que esta se suma a la corriente túnel y puede llegar a enmascararla completamente. En este caso es imposible obtener imágenes de la superficie del electrodo. Después de fijar E_{tip} , se puede proceder de dos maneras diferentes. Dado que la relación (2.40) está actuando perpetuamente en esta modalidad, si pretendemos durante la experiencia modificar el valor de E debemos elegir qué parámetro (E_{tip} o E_{bias}) se modifica simultáneamente con E . Esto es posible eligiendo en el parámetro *Tip reference* del software

del STM el protocolo *Ref* o *Work*. Si elegimos trabajar con la opción *Ref*, el valor de E_{tip} permanece constante durante toda la experiencia, mientras que E_{bias} se modifica siguiendo la relación (2.40). Pero si elegimos la opción *Work*, es el valor de E_{bias} el que permanece constante, mientras que E_{tip} se modifica con E . Por un lado, trabajar con E_{tip} constante tiene la ventaja que la punta está continuamente a un potencial donde la corriente faradaica no afecta a la corriente túnel. Pero por otro lado, al permitir que E_{bias} se desplace, las condiciones túnel se ven alteradas al modificar E , pudiendo situarse en un valor poco óptimo para la obtención de imágenes STM, o incluso si el valor de E_{bias} se acerca demasiado al valor cero puede provocar que la punta entre en contacto con la muestra. Mientras que trabajar a E_{bias} constante tiene la ventaja que las condiciones túnel no se ven afectadas por la modificación de E , pero el valor de E_{tip} sí que se modifica, pudiéndose colocar a un valor que se sale de los márgenes óptimos de la punta. Por tanto, hay que tomar una elección de compromiso, tratando en todo momento que la imagen STM sea de la mayor calidad posible y sin que se vea afectada por la corriente faradaica en la punta. En este caso debe tenerse presente cual es el objetivo principal de la experiencia.

Una vez tengamos claro las condiciones para realizar la experiencia, podemos registrar la imagen de la superficie del electrodo a la vez que mantenemos constante E en un valor, o lo modificamos de una forma determinada (modo potencioestático). De manera similar podemos registrar las imágenes STM estableciendo una corriente fija (modo galvanostático). También es posible registrar transitorios de corriente o potencial (cronoamperogramas o cronopotenciogramas), etc. En la Figura 2.21 se muestran en una disposición de árbol todas las opciones del software del ECSTM. Se puede observar como con las opciones del menú electroquímico (*Z\Real-time\Potential*) es posible realizar las experiencias de manera análoga a como se opera en un sistema electroquímico convencional, pudiéndose aplicar al electrodo de trabajo desde pulsos o rampas hasta rutinas más complejas, tanto de potencial o corriente, y a la vez que se capturan imágenes STM del electrodo. Esto hace de la ECSTM una de las técnicas más eficaces para el estudio de los procesos de superficie que tienen lugar sobre la superficie de un electrodo, y especialmente en el estudio de la dinámica de dichos procesos.

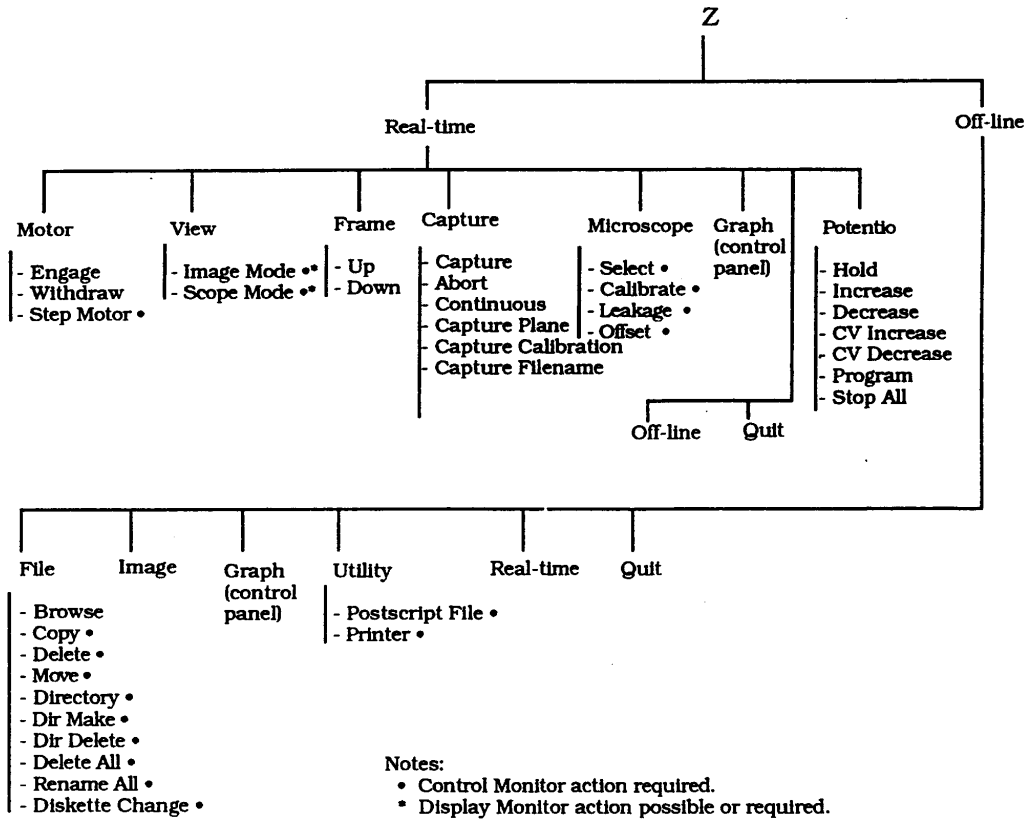


Figura 2.21: Comandos del software del ECSTM.

3 Electrodeposición de Metales

3.1 Introducción

Entre los procesos electroquímicos de mayor interés tecnológico destaca el de la electrodeposición de metales [3.1], con aplicaciones muy diversas, como la obtención de recubrimientos para la protección o decoración de metales, la producción o reproducción de artículos, la recuperación de metales, etc. Estas aplicaciones, en las que se manipula un alto tonelaje de material, constituyen las ramas más importantes de la actual industria electroquímica.

La práctica de los procesos de electrodeposición ha sido ampliamente estudiada desde hace muchos años, habiendo alcanzado un desarrollo empírico considerable. El conocimiento teórico es menos extenso, aunque se han dilucidado las etapas electroquímicas del proceso, la interpretación de los fenómenos de cristalización que conducen al crecimiento y compactación del depósito presenta ciertas dificultades. Otro problema consiste en averiguar el mecanismo de actuación de los aditivos en el proceso, de los que se tiene una elevada información empírica, y cuya intervención influye de manera fundamental en las características y propiedades del depósito.

Los procesos de electrodeposición se hallan altamente influenciados por una enorme variedad de circunstancias, tales como la naturaleza del metal a depositar y del sustrato, las características fisicoquímicas de la superficie de éste, las características cristalográficas y morfológicas del metal y las condiciones electroquímicas bajo las que se realiza la experiencia (composición de las disoluciones, potencial aplicado, rutina de potencial, pH, temperatura, ...).

En este capítulo se ofrece una perspectiva general del fenómeno de la electrodeposición metálica, haciendo especial mención a los aspectos más destacables de las primeras etapas implicadas en dicho fenómeno.

[3.1] J. M. Costa, *Fundamentos de Electrónica. Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones*, Ed. Alhambra Universidad (1982).

3.2 Etapas de Electrodeposición

De manera simplificada, el proceso global de electrodeposición o electrocristalización de metales consiste en la descarga de un ion metálico hidratado, presente en el seno de la disolución, y su incorporación al electrodo en forma de átomo metálico.

Cuando el proceso tiene lugar en un electrodo líquido, la cinética de la reacción suele estar controlada por la difusión de los iones hacia el electrodo o por la transferencia de carga. Aunque en algunas ocasiones se ha postulado la transferencia simultánea de varios electrones, a pesar de que resulta energéticamente poco favorable, en general la reacción se produce mediante etapas monoeléctricas, a través de intermedios.

La cinética de la electrodeposición en electrodos sólidos es más complicada, pues los átomos metálicos originados deben incorporarse a la fase superficial sólida, para formar parte de una red ordenada y estable. Esto lleva consigo la necesidad de tener en cuenta una serie de factores que no se presentan en las reacciones electroquímicas ordinarias, pero que son fundamentales en el desarrollo de la electrodeposición. Así, además de los efectos resultantes de la estructura de los iones en la disolución y de su estado una vez alcanzada la doble capa electroquímica, hay que considerar una serie de factores estructurales de la superficie del electrodo, tales como su geometría y posibles heterogeneidades. Por una parte, el estado de la superficie del electrodo afecta a la organización de la doble capa, y por otra parte, al crecimiento y aumento de espesor del depósito, lo cual influye sobre las características del mismo.

De manera aproximada podemos representar la electrodeposición de un ion metálico hidratado Me^{n+} sobre un electrodo de la siguiente manera [3.2]:



donde n es el número de electrones transferidos. El electrodo sobre el que tiene lugar la electrodeposición puede ser del mismo metal que el ion depositado Me o bien un sustrato $Sust$ de composición diferente.

En esta reacción electroquímica están implicados dos aspectos importantes que deben diferenciarse claramente. De una parte, existe un proceso de electrodeposición que viene a ser el camino seguido por los iones desde la disolución hasta llegar a formar parte del metal dentro de

[3.2] *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group (1985).

una cierta red cristalina sólida. Por otra parte, existe el fenómeno de crecimiento cristalino de este metal de acuerdo a sus características cristalográficas que se terminan manifestando cuando este crecimiento es suficientemente masivo.

En el proceso de formación de una nueva fase metálica o de electrodeposición se pueden distinguir las siguientes etapas (Figura 3.1):

- 1) Transporte de los iones metálicos solvatados Me^{n+} desde el seno de la disolución hasta las proximidades de la superficie del electrodo (normalmente hasta el plano externo de Helmholtz).
- 2) Transferencia electrónica o reacción de transferencia de carga dentro de las dimensiones de la doble capa.
- 3) Pérdida parcial o total de la esfera de hidratación que acompaña al ion original, formándose así un adátomo* Me_{ads} sobre la superficie del electrodo. (Los pasos 2 y 3 pueden ocurrir en orden inverso o simultáneamente.)
- 4) Difusión superficial de los adátomos hasta sitios energéticamente más favorables.
- 5) Agrupación de adátomos en ciertos sitios, originando la formación de núcleos lo suficientemente grandes como para ser estables (nucleación).
- 6) Crecimiento generalizado de los núcleos formados por incorporación de nuevos adátomos, pudiendo originar la formación de una fase bidimensional (2D) y/o tridimensional (3D).
- 7) Solapamiento generalizado de unos núcleos con otros.
- 8) Crecimiento 3D masivo (*bulk*) de la fase metálica.

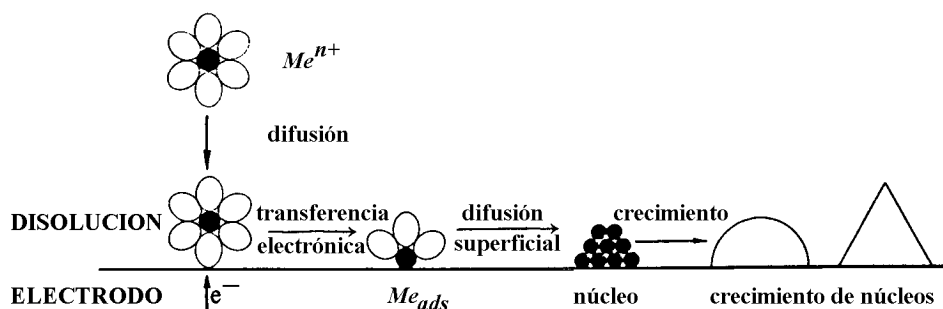


Figura 3.1: Etapas de la formación de una nueva fase metálica sobre un sustrato.

* Átomo adsorbido sobre la superficie del electrodo.

Sin duda es posible incluir más pasos o estructurarlos de otra forma, pero en términos generales, esta secuencia de pasos siempre existe, con las matizaciones que se quiera, en cualquiera de los procesos que nos ocupa. Cada una de estas etapas puede convertirse, según las circunstancias, en la etapa determinante de velocidad. Así, si es la etapa 1, tendría lugar un control por transporte de masa (difusión, migración o convección), si bien habría que distinguir, por ejemplo, entre el control por difusión a un núcleo del control por difusión a un electrodo. Un control por la transferencia de carga dependería de las etapas 2 y 3. La difusión superficial controla la velocidad a la que los distintos adátomos consiguen alcanzar algún sitio adecuado de la superficie del sustrato. En este punto podemos avanzar que las características de la superficie del sustrato llegan a tener una importancia muy grande en el desarrollo total del proceso.

3.3 Dos Tipos de Electrodeposición: OPD y UPD

Cuando la electrodeposición tiene lugar sobre un electrodo del mismo metal Me , la reacción global del electrodo Me^{n+} / Me es (3.1) y el potencial de equilibrio viene dado por la **Ley de Nernst**:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}}, \quad (3.2)$$

donde $E_{Me^{n+}/Me}$ es el potencial de equilibrio del electrodo, $E_{Me^{n+}/Me}^{\circ}$ el potencial estándar y $a_{Me^{n+}}$ es la actividad de los iones Me^{n+} en la disolución. Para una fase masiva, a_{Me} es igual a la unidad. R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, n el número de electrones implicados en la reacción electroquímica, y F la constante de Faraday.

El potencial aplicado al electrodo, E , determina el sentido en el que tiene lugar la reacción (3.1). A $E < E_{Me^{n+}/Me}$ se deposita catódicamente una fase masiva 3D de Me . Sin embargo, a $E > E_{Me^{n+}/Me}$ la fase masiva 3D de Me es inestable y se disuelve anódicamente. Por tanto, el valor del potencial de equilibrio $E_{Me^{n+}/Me}$ representa el límite superior de estabilidad de una fase masiva 3D de Me [3.3].

Vetter definió la sobretensión de cristalización, h_c , de un electrodo Me^{n+}/Me según:

[3.3] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim (1996) y sus referencias.

$$\mathbf{h}_c = E - E_{Me^{n+}/Me} = -\frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{Me_{ads}}}{a_{o,Me_{ads}}} \right], \quad (3.3)$$

donde $a_{Me_{ads}}$ y $a_{o,Me_{ads}}$ son las actividades de Me_{ads} a $E \neq E_{Me^{n+}/Me}$ y a $E = E_{Me^{n+}/Me}$, respectivamente. Esta definición supone que todos los demás pasos implicados en la reacción (3.1) tales como la transferencia de carga, difusión, y reacciones químicas implicadas son rápidas, luego se puede considerar que se está en equilibrio termodinámico. Por tanto, su contribución al sobrepotencial puede ser ignorado, $\mathbf{h} = \mathbf{h}_c$. La deposición de Me tiene lugar a sobrepotenciales catódicos, $\mathbf{h}_c < 0$, es decir, a cambios de potencial químico $\Delta \mathbf{m} > 0$, mientras que la disolución de Me tiene lugar a sobrepotenciales anódicos, $\mathbf{h}_c > 0$, es decir, a cambios de potencial químico $\Delta \mathbf{m} < 0$. Siendo definido el cambio de potencial químico por:

$$\Delta \mathbf{m} = \mathbf{m}_{Me_{ads}} - \mathbf{m}_{o,Me_{ads}} = -nF(E - E_{Me^{n+}/Me}), \quad (3.4)$$

empleando como potencial químico $\mathbf{m} = \mathbf{m}_i^0 + RT \ln a_i$, donde \mathbf{m}_i^0 es el potencial químico estándar del componente i .

En el caso de que la electrodeposición de Me tenga lugar sobre un sustrato $Sust$ de composición diferente a Me , la reacción global del electrodo $Me^{n+}/Me_{(Sust)}$ será:



En este caso, la formación de la fase 3D masiva de Me tiene lugar sobre $Sust$, mientras que el equilibrio termodinámico viene dado también por la ecuación de Nernst (3.2). El potencial aplicado al electrodo E determina el sentido de la reacción (3.1). Pero esto es válido sólo para fases 3D masivas, mientras que para *clusters* o núcleos pequeños 3D existe un rango de estabilidad a potenciales más positivos. Bajo ciertas condiciones, fases 2D de Me son estables a $E > E_{Me^{n+}/Me}$ y a $\Delta \mathbf{m} > 0$ sobre un sustrato $Sust$. En estos casos se ha establecido por convenio llamar a la diferencia de potencial $E - E_{Me^{n+}/Me}$ de la siguiente manera:

$$E - E_{Me^{n+}/Me} = \begin{cases} \Delta E > 0 \text{ para } E > E_{Me^{n+}/Me} \\ \mathbf{h} < 0 \text{ para } E < E_{Me^{n+}/Me} \end{cases}. \quad (3.6)$$

En este caso, el potencial de equilibrio $E_{Me^{n+}/Me}$ representa el límite del rango de estabilidad entre las fases 2D y 3D. A $E = E_{Me^{n+}/Me}$, las fases 2D y 3D pueden coexistir. Consecuentemente, la deposición a $E > E_{Me^{n+}/Me}$, o también conocida como UPD (*UnderPotential Deposition*), y la deposición a $E < E_{Me^{n+}/Me}$, o también conocida como OPD

(*OverPotential Deposition*) de *Me* sobre *Sust* están relacionadas por la formación de fases de *Me* 2D y 3D respectivamente.

Cuando el espesor de la capa de *Me* depositada sobre *Sust* es superior a un cierto espesor crítico, los procesos de OPD de *Me* sobre *Sust* son idénticos a los de OPD de *Me* sobre *Me*, comportándose de manera análoga a una fase masiva 3D. En esta situación la igualdad (3.6) es equivalente a la (3.3). Dicho espesor crítico suele estar en el rango de 1 a 20 monocapas de *Me*.

Si los procesos de UPD y OPD son estudiados en condiciones lejos del equilibrio, el Δm y por tanto ΔE y h pueden estar influenciados por la cinética de la reacción, por ejemplo, por la transferencia de carga, transporte de materia, o por las reacciones químicas que preceden o siguen a la transferencia de carga. Por tanto, Δm , ΔE y h no sólo están determinadas por la sobretensión de cristalización sino también por la transferencia de carga, difusión y/o reacciones químicas.

3.4 Formación Electroquímica de una Fase

3.4.1 Termodinámica

La formación de una fase por vía electroquímica es un proceso intrínsecamente heterogéneo dado que ocurre en la frontera o interfase entre un electrodo y una disolución, por lo que las características del sustrato, así como las de su superficie, han de tenerse en cuenta.

La energía libre de formación de una nueva fase condensada por unidad de volumen se puede expresar de la forma:

$$\Delta G_v = \frac{nFh}{\bar{V}}, \quad (3.7)$$

reemplazando el volumen molar \bar{V} por M/ρ , donde M es la masa atómica y ρ la densidad del depósito se obtiene:

$$\Delta G_v = \frac{nF\rho h}{M}. \quad (3.8)$$

El cambio de energía libre total ΔG_{total} asociado a la formación de una nueva fase por vía electroquímica (nucleación homogénea) puede descomponerse en una contribución asociada con la formación masiva o de volumen de la nueva fase y una contribución asociada a la formación de la superficie:

$$\Delta G_{total} = \Delta G_{vol} + \Delta G_{sup} . \quad (3.9)$$

En el caso de un núcleo esférico de radio r , el cambio de energía libre total viene dado por:

$$\Delta G_{total} = \frac{4pr^3 nFrh}{3M} + 4pr^2 g , \quad (3.10)$$

donde g es la tensión superficial o energía libre molar superficial del depósito.

En la Figura 3.2 se muestran varias curvas de la ecuación (3.10) para diferentes sobretensiones, se observa que se alcanza un máximo. Derivando (3.10) respecto a r e igualando a cero puede obtenerse el valor del máximo de energía libre ΔG_c y el radio al que se alcanza el radio crítico r_c , obteniéndose en este caso:

$$\Delta G_c = \frac{16pg^3 M^2}{3n^2 F^2 r^2 h^2} \quad (3.11)$$

$$r_c = \frac{-2Mg}{nFrh} . \quad (3.12)$$

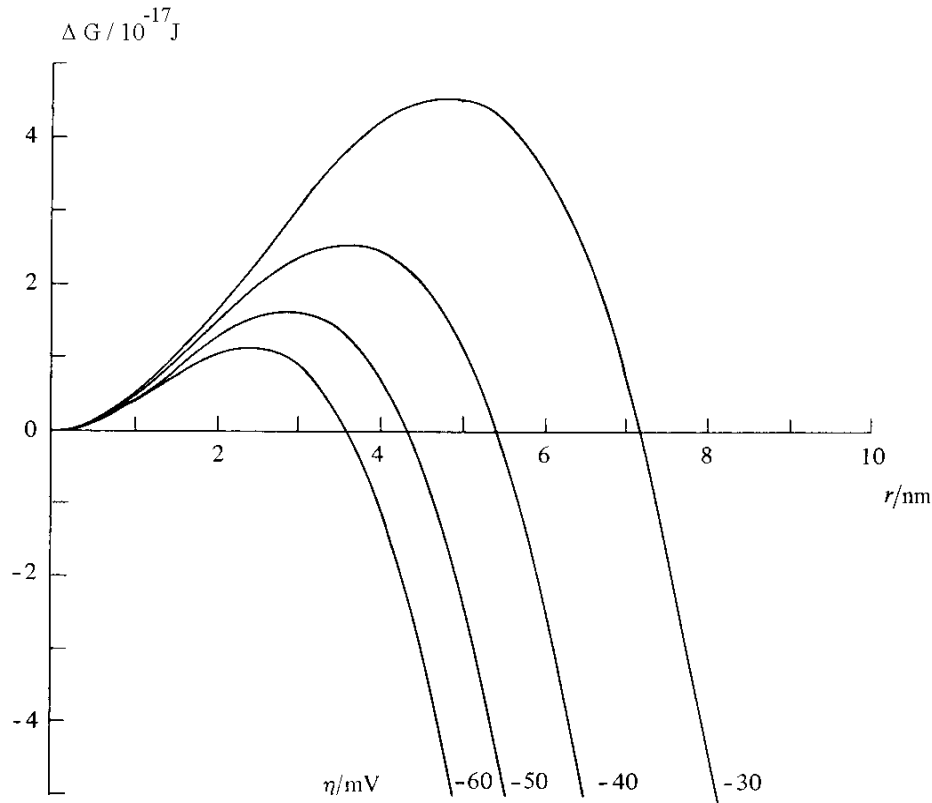


Figura 3.2: Curvas de energía libre para la formación electroquímica de una gota de mercurio a diferentes sobretensiones.

En la ecuación (3.12) el signo menos está compensado, ya que la reducción exige una sobretensión negativa.

Una conclusión importante de lo anterior es que la energía libre de activación electroquímica para la formación de un núcleo estable resulta inversamente proporcional al cuadrado de la sobretensión (3.11), mientras que el radio crítico es inversamente proporcional a la misma (3.12).

En este tratamiento hemos considerado una nucleación esencialmente homogénea, en la que el sustrato sólo interviene como fuente de electrones en la etapa de transferencia de carga. En la práctica sin embargo, el crecimiento de la nueva fase tiene lugar sobre una superficie ya existente, lo que podría, por ejemplo, impedir el crecimiento de un núcleo esférico. Se puede considerar el caso de un núcleo de forma cilíndrica de altura constante h y radio r (Figura 3.3), que se expande radialmente, es decir, que la superficie de captura es la superficie lateral del cilindro y no su superficie superior, por tanto su crecimiento tiene lugar horizontalmente según el radio. En estas condiciones obtenemos que la energía libre total viene dada por:

$$\Delta G_{total} = \frac{pr^2 hnFrh}{M} + 2prhg, \quad (3.13)$$

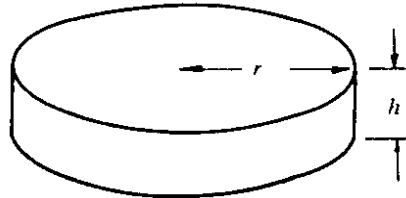


Figura 3.3: Núcleo de forma cilíndrica considerado para el crecimiento de monocapas. Crece por incorporación de material a su superficie lateral.

y:

$$r_c = \frac{-gM}{nFrh} \quad (3.14)$$

$$\Delta G_c = \frac{-phg^2 M}{nFrh}. \quad (3.15)$$

Actualmente la teoría clásica de nucleación es objeto de crítica por varias razones. En primer lugar, esta teoría asume que las propiedades termodinámicas de los *clusters* pequeños (menores que unos cientos de átomos) son idénticas a las de la fase masiva en equilibrio. Sin embargo, se ha observado que los valores de radios críticos son 1.5 veces menores que los

calculados a partir de la teoría clásica. Al mismo tiempo, la división que se ha asumido en la energía libre en un término de volumen y otro de superficie, implica una discontinuidad abrupta en la interfase. Por tanto, probablemente esto restringe el uso de la teoría a una descripción cualitativa del proceso de nucleación.

3.4.2 Aspectos Microscópicos de Formación de una Fase

A nivel microscópico, los procesos de crecimiento de fases implican la incorporación de átomos a diferentes lugares sobre la superficie del sólido. La superficie real de un cristal presenta un diferenciado juego de posiciones en las cuales un átomo puede ser incorporado. Sólo en casos muy raros, la superficie es perfectamente continua a nivel atómico. El crecimiento electroquímico de una fase sólida implica la existencia de defectos estructurales tales como dislocaciones de tornillo. Kossel y Stranski [3.4, 3.5] fueron los primeros en considerar los diferentes lugares donde puede tener lugar la incorporación, contextualizado al crecimiento cristalino desde fase vapor. La diferencia de energía asociada con la deposición (o disolución) de átomos en diferentes lugares de una red cristalina está relacionada con el número de coordinación efectivo. En la Figura 3.4 se muestra como los diferentes sitios de deposición de una red cúbica se pueden caracterizar por el número de coordinación m .

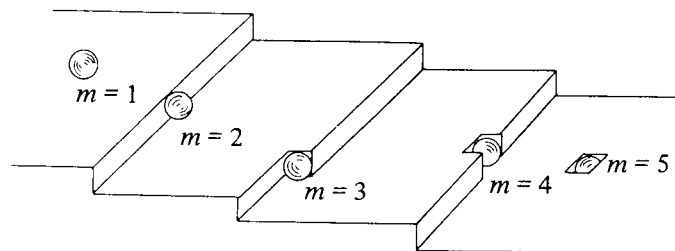


Figura 3.4: Sitios de coordinación cúbica de un adátomo en un cristal perfecto. (a) sitio superficial $m=1$, (b) escalón o *step* $m=2$, (c) esquina o *kink* $m=3$, (d) hueco de límite de escalón $m=4$, (e) hueco superficial $m=5$.

En el caso de crecimiento cristalino en fase vapor, el cambio de energía implicado en la incorporación a la red está directamente relacionado con la entalpía de sublimación, y es evidente que los sitios más favorables para la deposición son aquellos que tienen valores de m altos. En el caso de nucleación electroquímica la situación es más compleja, dado que es

[3.4] I. N. Stranski, *Z. Physik. Chem.*, 136, 259 (1928).

[3.5] K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, London (1967).

posible que el proceso de transferencia de carga no origine un átomo neutro, sino especies con cargas parciales que retienen parte de la esfera de hidratación (Figura 3.5). Conway y Bockris [3.6] han calculado los cambios de energía asociados a la formación de adátomos en este caso, y han concluido que las reacciones de transferencia de carga están más favorecidas sobre superficies planas que en escalones o *kinks*. Por tanto, el crecimiento en los escalones y *kinks* debe tener lugar por difusión superficial de los adátomos. Así, la incorporación a diferentes lugares de la red implica posteriores pérdidas de moléculas de disolvente de la esfera de hidratación, hasta que el átomo es incorporado al cristal y llega a ser indistinguible de sus vecinos.

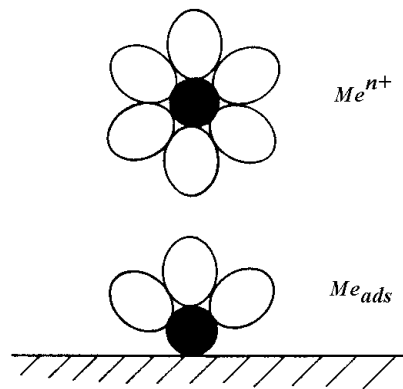


Figura 3.5: Formación de un adátomo por reducción de un ion metálico hidratado.

3.4.3 Cinética de Nucleación

El concepto de etapa determinante de velocidad simplifica mucho el tratamiento de la cinética electroquímica de un sistema. En el caso de la electrocristalización, cualquiera de las etapas mencionadas anteriormente (Sección 3.2) pueden constituir el paso lento o la etapa determinante de velocidad. Si consideramos que para que tenga lugar la formación de la nueva fase es necesaria la formación de un núcleo crítico, la velocidad de electrocristalización quedaría perfectamente determinada con la frecuencia con que aparece un nuevo núcleo. El tratamiento termodinámico para la formación de una nueva fase, visto en la sección 3.4, demostró que la energía libre de un núcleo pasa por un máximo cuando su radio es igual al radio crítico r_c . Los núcleos con radios inferiores a r_c son por tanto inestables, mientras que

[3.6] B. E. Conway y J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, 3, 340 (1961).

los que alcanzan un radio superior a r_c tienden a crecer. Por tanto, la formación de un núcleo crítico debe tener lugar por fluctuaciones térmicas del sistema. En este punto podemos introducir una constante de velocidad A de aparición de núcleos, o también denominada frecuencia de aparición de los núcleos, que debe estar relacionada con la barrera de energía ΔG_c mediante la expresión:

$$A = B \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right), \quad (3.16)$$

donde B es un factor pre-exponencial y k_B la constante de Boltzman.

La cinética de nucleación heterogénea se diferencia de la homogénea en que los núcleos se pueden formar en sitios preferentes o activos de la superficie. Sabemos que el valor de ΔG_c depende de la naturaleza del sustrato y del potencial del electrodo. De manera aproximada, podemos predecir el número de núcleos que se forman considerando una cinética de primer orden para la aparición de los núcleos. Supongamos que en unas condiciones dadas, sobre cierto sustrato, el máximo número de sitios activos capaces de transformarse en un núcleo estable es N_0 . Si al cabo de cierto tiempo t existen sobre la superficie N núcleos formados entonces quedan por formarse $N_0 - N$ núcleos:

$$\begin{array}{ccc} \text{Superficie libre} & \Rightarrow & \text{Superficie con núcleos} \\ N_0 - N & & N \end{array}$$

si la aparición de nuevos núcleos sigue una ley de primer orden, la velocidad a la que aparecen resultará proporcional al número de sitios libres:

$$\frac{dN(t)}{dt} = A(N_0 - N). \quad (3.17)$$

Separando variables e integrando (3.17) entre un instante inicial donde no hay núcleos a $t = 0$ y un tiempo t donde se han formado N núcleos obtenemos:

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (3.18)$$

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \exp(-At). \quad (3.19)$$

Si A es muy grande, en muy poco tiempo la exponencial cae a cero ($1 \gg \exp(-At)$), lo cual significa que, instantáneamente, todos los sitios posibles de nucleación se han convertido efectivamente en núcleos estables. En este caso, se denomina **Nucleación Instantánea** y (3.18) queda de la siguiente forma:

$$N = N_0. \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.20)$$

Si por el contrario, resulta que A es suficientemente pequeño ($1 \gg At$), podemos desarrollar en serie la exponencial y aproximar $\exp(-At) \approx 1 - At$, es decir, el número de núcleos aumenta linealmente con el tiempo. En este caso se denomina **Nucleación Progresiva** y (3.18) queda de la siguiente manera:

$$N(t) = N_0 At. \quad (\text{N. Prog.}) \quad (3.21)$$

Como veremos en las secciones 3.5 y 3.6, los conceptos de nucleación instantánea y progresiva son fundamentales en la descripción de los procesos de electrodeposición.

3.4.4 Difusión Superficial

En el caso de la electrocristalización, como ya se ha indicado anteriormente, uno de los posibles pasos lentos de velocidad del proceso podría ser la etapa que consiste en difundir los adátomos sobre la superficie del electrodo hasta los lugares donde se incorporan a la red del cristal. Generalmente, un núcleo que está creciendo posee una alta densidad de sitios óptimos para incorporar adátomos. La mayor parte de las veces estos lugares son dislocaciones en espiral, o si el cristal está libre de defectos, serán los descritos por la teoría de Kossel-Stranski [3.4].

Una descripción cuantitativa de la etapa de difusión superficial se puede llevar a cabo si examinamos una de las situaciones más simples. Consideremos un plano de la superficie del electrodo limitado por escalones paralelos separados entre sí por una distancia $2x_0$ (Figura 3.6). Esta aproximación es válida si consideramos la superficie del electrodo como un conjunto de escalones distribuidos estadísticamente con una distancia media de separación de $2x_0$. Supongamos que, en principio, todo el sistema está en equilibrio ($h = 0$), de forma que no se produce depósito ni disolución neta. En esta situación, la concentración de adátomos debe ser la misma en todos los puntos de la superficie e igual al valor de equilibrio c_{ad}° .

Consideremos ahora que en un momento determinado se aplica una sobretensión catódica h . Esto origina un aumento en la concentración de adátomos c_{ad} en toda la superficie del electrodo, pero principalmente en los planos situados entre los escalones. En este momento c_{ad} supera el valor de equilibrio c_{ad}° . Sin embargo, en los escalones se produce un intercambio fácil de adátomos entre el plano y los escalones, así se mantiene la concentración de equilibrio c_{ad}° en las proximidades de los escalones. Por tanto, se establece un gradiente de concentración superficial que fuerza a los adátomos a difundir sobre la superficie del plano hasta los escalones. Por consiguiente podemos emplear como condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} c_{ad}(0) &= c_{ad}^{\circ} \\ c_{ad}(2x_0) &= c_{ad}^{\circ} \end{aligned} \quad (3.22)$$

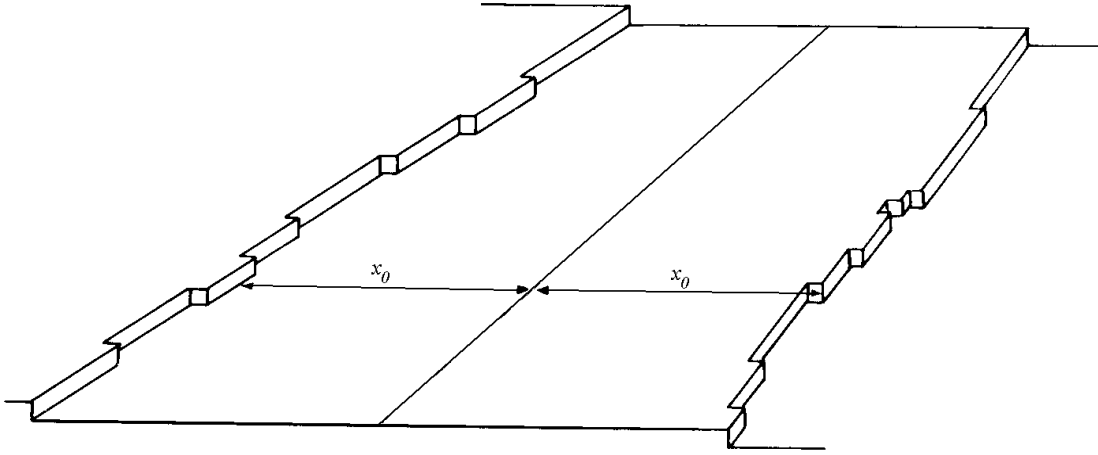


Figura 3.6: Superficie de un electrodo constituida por planos de longitud $2x_0$ separados por escalones.

Este problema de difusión, que fue resuelto por Cabrera, Burton y Frank [3.7, 3.8] para el caso de cristalización desde fase vapor, más tarde fue adaptado por Lorenz [3.9] al caso electroquímico. La solución tiene la forma:

$$\frac{c_{ad}(x)}{c_{ad}^{\circ}} = \left(\exp \frac{-nFh}{RT} \right) + \left[1 - \exp \left(\frac{-nFh}{RT} \right) \right] \exp \left(\frac{-x}{I_0} \right) \frac{1 + \exp \left(-\frac{2(x_0 - x)}{I_0} \right)}{1 + \exp \left(-\frac{2x_0}{I_0} \right)}, \quad (3.23)$$

λ_0 es un parámetro denominado penetración de difusión superficial que viene dado por:

$$I_0 = \left(\frac{nFD_s c_{ad}^{\circ}}{j_0} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\alpha nFh}{2RT} \right), \quad (3.24)$$

y donde D_s es el coeficiente de difusión superficial, α el coeficiente de transferencia de carga, y j_0 la densidad de corriente de intercambio.

En la Figura 3.7 se muestra el perfil de concentración de adátomos para diferentes valores de I_0 / x_0 y h . Cuando $I_0 / x_0 \gg 1$ (p.e. $I_0 / x_0 = 10$ en la Figura 3.7(a)) el control por difusión superficial es casi inexistente, ya que la concentración de adátomos es prácticamente

[3.7] N. Cabrera y W. K. Burton, *Disc. Faraday Soc.*, 5, 50 (1949).

[3.8] N. Cabrera, W. K. Burton y F. C. Frank, *Trans. Roy. Soc.*, A243, 299 (1951).

la misma a lo largo de toda la superficie electródica e igual al valor de equilibrio $c_{ad} = c_{ad}^o$, por tanto, la velocidad del proceso debe estar controlada por otra etapa (transferencia de carga, difusión desde la disolución, etc.). Sin embargo, cuando $I_0 / x_0 \ll 1$ (p.e. $I_0 / x_0 = 0.1$ en la Figura 3.7(a)), el proceso está controlado fundamentalmente por la difusión superficial de los adátomos provocado por el gradiente de concentración superficial existente entre la parte central de las terrazas y los escalones. El análisis en relación a la h es análogo, cuando h es alto (p.e. $h = -50$ mV en la Figura 3.7(b)), el proceso de electrodeposición está controlado principalmente por el gradiente de difusión superficial. Mientras que cuando h es baja (p.e. $h = -10$ mV en la Figura 3.7(b)), el gradiente de difusión superficial apenas existe, con lo que la etapa determinante de velocidad debe ser la transferencia de carga u otra.

Damjanovic y Bockris [3.10] han obtenido, empleando las leyes de Fick, la densidad de corriente local a partir de (3.23):

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{anFh}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-a)nFh}{RT}\right) \right] \frac{\exp\left(\frac{x_0 - x}{I_0}\right) - \exp\left(-\frac{x_0 - x}{I_0}\right)}{\exp\left(\frac{x_0}{I_0}\right) + \exp\left(-\frac{x_0}{I_0}\right)}. \quad (3.25)$$

En la Figura 3.8 se muestra la densidad de corriente local para diferentes valores de I_0/x_0 . Como puede observarse en las proximidades de los escalones, la densidad de corriente local es mayor. Además, a medida que I_0 / x_0 se hace mayor, el valor de densidad de corriente se aproxima a un valor constante, correspondiente a la densidad de corriente por transferencia de carga.

En la bibliografía se hayan tratamientos similares para el caso de difusión de adátomos a *kinks* [3.11], así como para dislocaciones de tornillo [3.12, 3.13], y otros [3.5].

[3.9] W. Lorenz, *Naturf.*, 9ª, 716 (1954).

[3.10] A. Damjanovic y J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1035 (1963).

[3.11] W. Lorenz, *Z. Elektrochem.*, 57, 382 (1953).

[3.12] D. A. Vermilyea, *J. Chem. Phys.*, 25, 1254 (1956).

[3.13] M. Fleischmann y H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 2, 22 (1960).

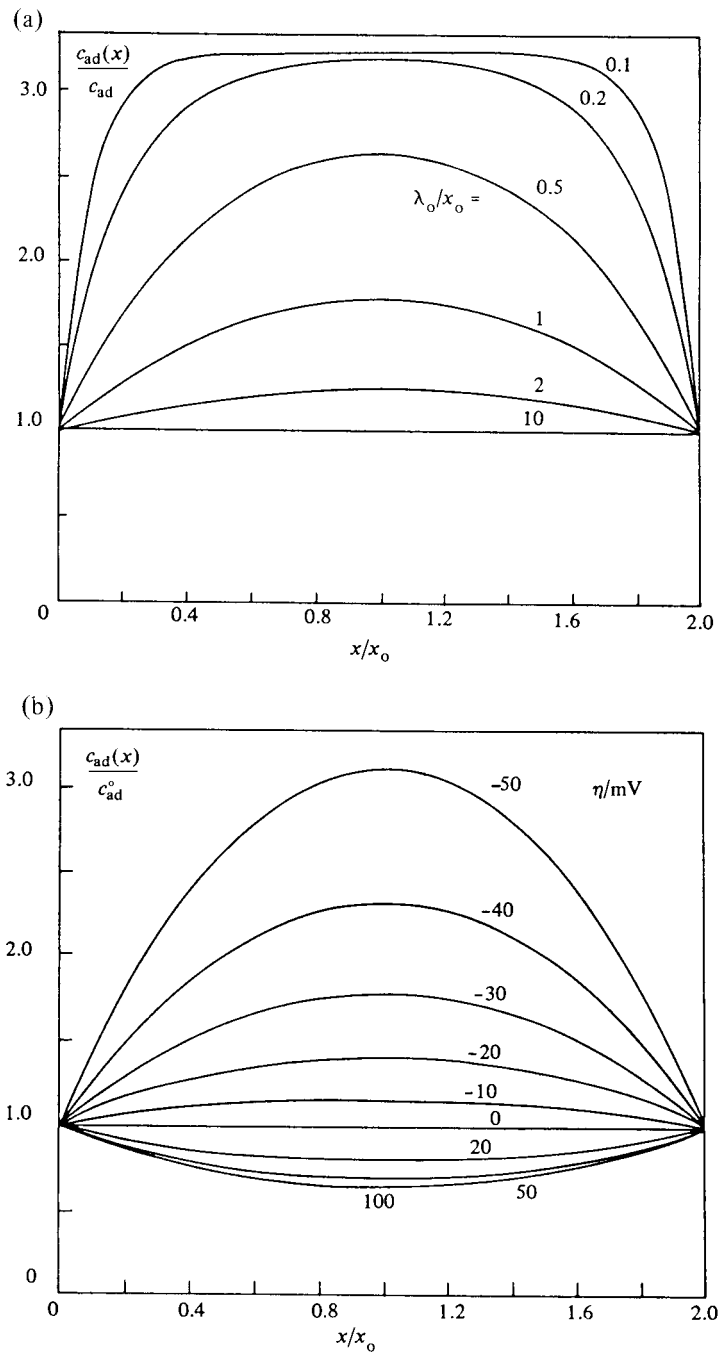


Figura 3.7: (a) Perfil de concentración de adátomos distribuidos entre dos *steps* paralelos separados una distancia $2x_0$ para diferentes valores de I_0/x_0 y $h = -30$ mV. (b) Perfil de concentración de adátomos distribuidos entre dos *steps* paralelos separados una distancia $2x_0$ para diferentes valores de h y $I_0/x_0 = 1$.

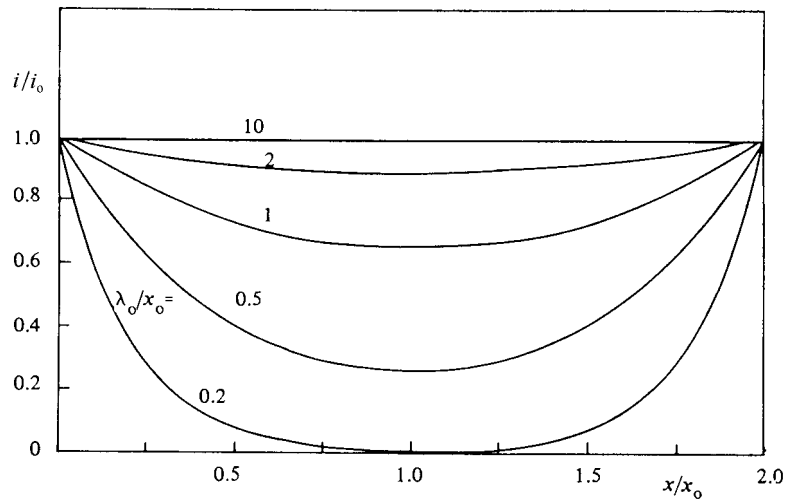


Figura 3.8: Perfil de densidad de corriente local entre dos *steps* paralelos separados una distancia $2x_0$ para diferentes valores de λ_0/x_0 .

3.5 Nucleación y Crecimiento de Monocapas

El crecimiento de metales sobre sustratos, al igual que en la formación de películas anódicas, como ocurre en corrosión, tiene lugar a través de la formación de núcleos. El tratamiento teórico de estos sistemas depende fundamentalmente de la forma geométrica y del tamaño que supongamos para los núcleos. La electrocristalización del calomel sobre Hg [3.14] y el crecimiento de Ag sobre monocristales [3.15] constituyen dos ejemplos clásicos de crecimiento de depósitos que implican la formación de núcleos en forma de discos de una monocapa de espesor. Estos núcleos se expanden y se solapan para formar una monocapa, que cubre todo el sustrato, continuando el crecimiento con la formación de nuevos núcleos sobre esta primera monocapa, y siguiendo este proceso sucesivamente. A este tipo de crecimiento en monocapas se le conoce como crecimiento bidimensional.

3.5.1 Nucleación y Crecimiento 2D bajo Control no Difusivo

Supongamos que tenemos un solo núcleo de un metal *Me* creciendo por electroreducción de sus iones, cuyo crecimiento no ramificado está controlado por la incorporación de adátomos en su superficie. Es decir, se supone que la etapa lenta de crecimiento

[3.14] A. Bewick, M. Fleischmann y H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2200 (1962).

[3.15] E. B. Budevski, *Progress in surface and membrane science*, Ed. Academic Press. (1976).

es precisamente la incorporación de adátomos a este núcleo (incorporación a la red cristalina) y no la formación de estos adátomos (llegada desde el seno del medio iónico).

Entonces, la corriente instantánea I debida a este núcleo viene dada por:

$$I = nFkS, \quad (3.26)$$

donde k es la constante de velocidad de incorporación de adátomos en moles $s^{-1} cm^{-2}$, y S representa la superficie instantánea de captura del núcleo. Si tras un tiempo t se ha producido una transferencia de carga Q que ha producido un volumen de material V dicha carga se puede expresar como:

$$Q = \frac{nF\mathbf{r}}{M} V, \quad (3.27)$$

por definición:

$$I = \frac{dQ}{dt}, \quad (3.28)$$

derivando (3.27) con respecto a t :

$$I = \frac{nF\mathbf{r}}{M} \frac{dV}{dt} = \frac{nF\mathbf{r}}{M} \left(\frac{dV}{dr} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right), \quad (3.29)$$

e igualando (3.26) y (3.29):

$$nFkS = \frac{nF\mathbf{r}}{M} \left(\frac{dV}{dr} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad (3.30)$$

A partir de (3.30) y suponiendo una determinada geometría para el núcleo, es posible identificar S y dV/dr , obteniendo por integración la dependencia entre r y t .

Consideremos un núcleo cilíndrico de radio r y altura monoatómica h , típica geometría de monocapa, tal como indican las Figuras 3.3 y 3.9.

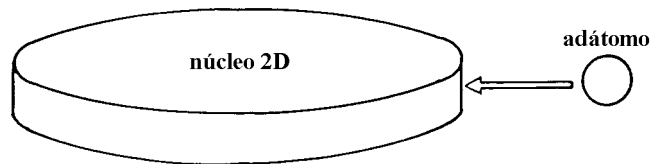


Figura 3.9: La etapa lenta es aquella que implica la incorporación de adátomos a la periferia de los núcleos.

Así, en este caso tenemos:

$$S = 2\mathbf{p}rh \quad (3.31)$$

$$V = \mathbf{p}r^2 h, \quad (3.32)$$

derivando (3.32) con respecto a r :

$$\frac{dV}{dr} = 2prh, \quad (3.33)$$

sustituyendo en (3.30) e integrando entre $t = 0$ donde $r = 0$, y un tiempo t donde el radio es r se obtiene:

$$r = \left(\frac{Mk}{r} \right) t. \quad (3.34)$$

Es decir, para un solo núcleo cilíndrico que se expande radialmente (pero no en altura) su radio aumenta linealmente con el tiempo. Por lo tanto, sustituyendo (3.33) y (3.34) en (3.29), y derivando con respecto a t se obtiene la corriente:

$$I = \left(\frac{2pnFk^2hM}{r} \right) t. \quad (3.35)$$

Hasta ahora hemos considerado la corriente de un sólo núcleo. Sin embargo, esto resulta muy difícil de aplicar. En el caso de que coexistan más de uno, la corriente total $I_T(t)$, será el producto de la corriente de cada núcleo por el número de núcleos, esto nos lleva a dos casos extremos dependiendo del tipo de nucleación ((3.20) y (3.21)):

$$I_T = \left(\frac{2pnFk^2hM}{r} \right) N_0 t \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.36)$$

y:

$$I_T = \left(\frac{2pnFk^2hM}{r} \right) AN_0 t^2. \quad (\text{N. Prog.}) \quad (3.37)$$

La carga total Q_T en cada caso se obtiene por integración de la corriente con el tiempo:

$$Q_T = \left(\frac{pnFk^2hM}{r} \right) N_0 t^2 \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.38)$$

y:

$$Q_T = \left(\frac{2pnFk^2hM}{3r} \right) AN_0 t^3. \quad (\text{N. Prog.}) \quad (3.39)$$

3.5.2 El Problema del Solapamiento de Núcleos. Teorema de Avrami.

Las expresiones deducidas anteriormente predicen un crecimiento de I con t a medida que aumenta el tamaño de los núcleos. Pero es obvio que esta situación tiene un límite natural desde el momento que dos núcleos relativamente próximos se solapan. A partir de ese momento,

ninguno de los dos sigue creciendo de la misma forma que lo hacían hasta entonces. Este problema ha sido tratado teóricamente en función del concepto de *área extendida*. Supongamos que tenemos una serie de núcleos cilíndricos que han solapado entre sí, (Figura 3.10).

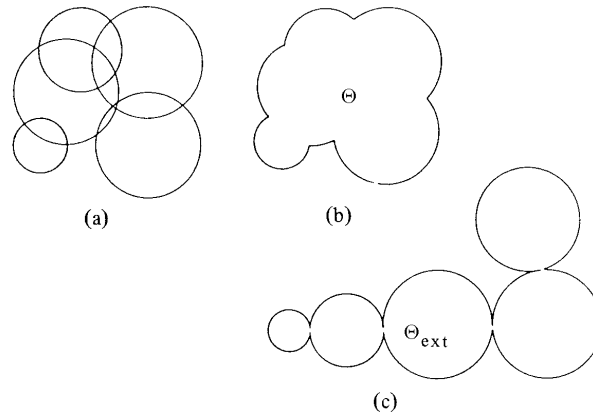


Figura 3.10: Representación de: (a) el solapamiento de crecimiento de los núcleos, (b) el área real correspondiente, y (c) el área extendida.

La superficie real de captura es Θ , que corresponde al área que de verdad puede seguir capturando material. La superficie que obtendríamos entre todos los núcleos, si pudieran estar suficientemente separados para que no hubiera solapamiento, es el área extendida Θ_{ext} , naturalmente $\Theta_{ext} > \Theta$. Debemos entender que ambas superficies están ya normalizadas por unidad de superficie de sustrato, es decir, tanto Θ como Θ_{ext} son adimensionales. Como consecuencia, a partir de ahora, la corriente, la carga y el número de núcleos estarán referidos a la unidad de superficie y se denotarán con su símbolo correspondiente en minúscula. El tratamiento de la relación entre Θ_{ext} y Θ se conoce como el **Teorema de Avrami** [3.16, 3.17, 3.18], y se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$\Theta = 1 - \exp(-\Theta_{ext}). \quad (3.40)$$

Esta ecuación expresa que a medida que el área extendida crece, el área real ocupada por los núcleos se aproxima al 100% del área disponible.

Las expresiones de corriente y carga deducidas anteriormente, obtenidas multiplicando la corriente/carga de un núcleo por el número de núcleos, corresponden al caso en el que no existe

[3.16] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7, 1130 (1939).

[3.17] *Ibid* 8, 212 (1940).

[3.18] *Ibid* 9, 177 (1941).

solapamiento, o sea, al área extendida. Por tanto, y refiriéndonos a las magnitudes por unidad de superficie, debemos entenderlas como i_{ext} y q_{ext} , cuya relación es:

$$q_{ext} = \int_0^t i_{ext} dt. \quad (3.41)$$

Por otro lado, la densidad de carga que ocupa exactamente una monocapa q_{ml} queda definida por:

$$q = q_{ml} \Theta, \quad (3.42)$$

y se relaciona con q_{ext} de la siguiente manera:

$$q_{ext} = q_{ml} \Theta_{ext}. \quad (3.43)$$

A partir de (3.42) y (3.43) llegamos fácilmente a:

$$i = \frac{dq}{dt} = q_{ml} \left(\frac{d\Theta}{dt} \right) \quad (3.44)$$

$$i_{ext} = \frac{dq_{ext}}{dt} = q_{ml} \left(\frac{d\Theta_{ext}}{dt} \right), \quad (3.45)$$

y dado que Θ y Θ_{ext} están relacionadas mediante (3.40) se obtiene:

$$i = i_{ext} \exp(-\Theta_{ext}). \quad (3.46)$$

A modo de ejemplo, vamos a aplicar este resultado en el caso de núcleos cilíndricos de altura h que forman una monocapa. Llamando n_0 a la densidad de núcleos, en el caso de la nucleación instantánea (3.36, 3.38), podemos escribir:

$$i_{ext} = i_T(t) = \left(\frac{2pnFk^2hM}{r} \right) n_0 t \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.47)$$

$$q_{ext} = q_T(t) = \left(\frac{pnFk^2hM}{r} \right) n_0 t^2, \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.48)$$

según (3.27),

$$q = \frac{nF\mathbf{r} \Theta h}{M}, \quad (3.49)$$

luego q_{ml} viene dado por:

$$q_{ml} = \frac{q}{\Theta} = \frac{nF\mathbf{r} h}{M} \quad (3.50)$$

y:

$$\Theta_{ext} = \frac{q_{ext}}{q_{ml}} = \left(\frac{pn_0k^2M^2}{r^2} \right) t^2. \quad (3.51)$$

Finalmente empleando (3.45), (3.46) y (3.51) se obtiene:

$$i_T = \left(\frac{2pnFMhk^2 n_0}{r} \right) t \cdot \exp\left(\frac{-pk^2 M^2 n_0 t^2}{r^2} \right). \quad (\text{N.Inst.}) \quad (3.52)$$

Para la nucleación progresiva se lleva a cabo un tratamiento análogo, y llegamos a:

$$i_T = \left(\frac{2pnFMk^2 hAn_0}{r} \right) t^2 \cdot \exp\left(\frac{-2pk^2 M^2 An_0 t^3}{3r^2} \right). \quad (\text{N.Prog.}) \quad (3.53)$$

La consecuencia principal de este tratamiento es que las ecuaciones (3.52) y (3.53) predicen un máximo en los transitorios de corriente. Como se observa en ambas expresiones, la densidad de corriente depende de una función lineal con t y otra exponencial decreciente con t . A tiempos cortos la exponencial tiende a 1 y la densidad de corriente crece con t . En esta etapa se producen núcleos y crecen. A tiempos mayores se produce el solapamiento de estos núcleos, el área deja de crecer y la densidad de corriente disminuye.

Para obtener las condiciones del máximo de nucleación debemos derivar con respecto a t (3.52) y (3.53) e igualar a cero. Así, en el caso de la nucleación instantánea resulta que el tiempo al que se alcanza el máximo t_M viene dado por:

$$t_M^2 = \frac{r^2}{2pn_0 k^2 M^2}, \quad (3.54)$$

y el valor máximo de densidad de corriente i_M por:

$$i_M = \left(\frac{2pnFhMn_0 k^2}{r} \right) t_M \cdot \exp(-1/2), \quad (3.55)$$

dividiendo (3.52) por (3.55):

$$\frac{i}{i_M} = \left(\frac{t}{t_M} \right) \exp\left(\frac{t_M^2 - t^2}{2t_M^2} \right), \quad (3.56)$$

y multiplicando (3.55) por t_M :

$$i_M \cdot t_M = \frac{nFhr}{M} \exp(-1/2). \quad (3.57)$$

En el caso de la nucleación progresiva se obtiene:

$$t_M^3 = \frac{r^2}{pAn_0 k^2 M^2} \quad (3.58)$$

$$i_M = \left(\frac{2pnFhMAN_0 k^2}{r} \right) t_M^2 \cdot \exp(-2/3) \quad (3.59)$$

$$\frac{i}{i_M} = \left(\frac{t}{t_M}\right)^2 \exp\left(\frac{2(t_M^3 - t^3)}{3t_M^3}\right) \quad (3.60)$$

$$i_M t_M = \left(\frac{2nFh\mathbf{r}}{M}\right) \exp(-2/3). \quad (3.61)$$

En la Figura 3.11 se puede observar el comportamiento predicho por las ecuaciones (3.56) y (3.60) en una representación empleando coordenadas i/i_M y t/t_M .

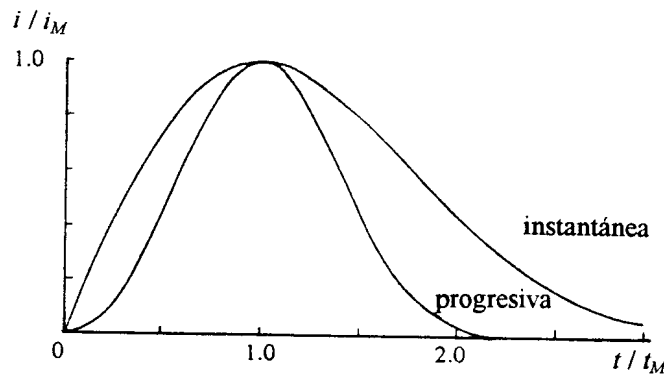


Figura 3.11: Representación de las ecuaciones (3.56) y (3.60) correspondientes al crecimiento de una monocapa según un mecanismo de nucleación instantáneo y progresivo.

3.6 Nucleación y Crecimiento Tridimensional

3.6.1 Nucleación y Crecimiento 3D bajo Control no Difusivo

La electrocristalización de una nueva fase frecuentemente se desarrolla por una vía que produce desde el primer momento núcleos tridimensionales, que crecen tanto en altura como lateralmente hasta que solapan y luego el crecimiento continúa en forma de depósito masivo. Este tipo de comportamiento es un proceso de nucleación 3D desde el primer momento, un ejemplo típico es el mercurio. En general, si el metal moja al sustrato, el crecimiento transcurre mediante un mecanismo 2D, pero en caso contrario se observa la formación de núcleos con forma de taza invertida o *cap-shaped*. El caso de formación de núcleos 3D es más difícil de estudiar puesto que existen tres factores interactuando a la vez: la velocidad de crecimiento según la dirección normal al sustrato, la velocidad de crecimiento según las direcciones paralelas al sustrato y la forma geométrica más o menos definida que adquieren estos núcleos. Un caso que suele presentarse con frecuencia es el crecimiento de núcleos cónicos, (Figura 3.12).

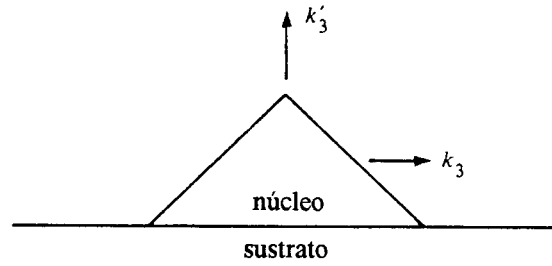


Figura 3.12: Núcleo cónico 3D. k_3 y k'_3 son las constantes de velocidad de crecimiento en las dirección paralela y perpendicular a la superficie del sustrato respectivamente.

Si suponemos que la etapa determinante de velocidad es la incorporación de adátomos al cristal, siendo la constante de velocidad del crecimiento paralelo a la superficie k_3 ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) y la constante de velocidad correspondiente al crecimiento en la dirección perpendicular a la superficie k'_3 , las expresiones finales de la corriente para los casos de nucleación instantánea y progresiva son [3.19]:

$$i = nFk'_3 \left(1 - \exp\left(\frac{-\rho M^2 k_3^2 n_0 t^2}{r^2}\right) \right) \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.62)$$

$$i = nFk'_3 \left(1 - \exp\left(\frac{-\rho M^2 k_3^2 A_3 n_0 t^3}{3r^2}\right) \right). \quad (\text{N. Prog.}) \quad (3.63)$$

A tiempos cortos se puede desarrollar las exponenciales de (3.62) y (3.63) obteniendo:

$$i_{t \rightarrow 0} = \left(\frac{nFk'_3 \rho M^2 k_3^2 n_0}{r^2} \right) t^2 \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.64)$$

$$i_{t \rightarrow 0} = \left(\frac{nFk'_3 \rho M^2 k_3^2 A_3 n_0}{3r^2} \right) t^3. \quad (\text{N. Prog.}) \quad (3.65)$$

En la Figura 3.13 se muestran los transitorios de corriente o cronoamperogramas correspondientes a las ecuaciones (3.62) y (3.63). Se puede observar, en ambos casos, como a tiempos cortos existe una subida de la corriente proporcional a t^2 (nucleación instantánea) o t^3 (nucleación progresiva), que corresponden al crecimiento de los núcleos en forma aislada (sin solapamiento), mientras que finalmente cuando éste se produce, la corriente alcanza un valor de corriente constante, ya que a medida que el tiempo aumenta el factor exponencial tiende a cero.

[3.19] R. D. Armstrong, M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, 11, 205 (1966).

Bosco y Rangarajan [3.20] han desarrollado ecuaciones, de manera análoga, para otras geometrías más complejas de núcleos tridimensionales.

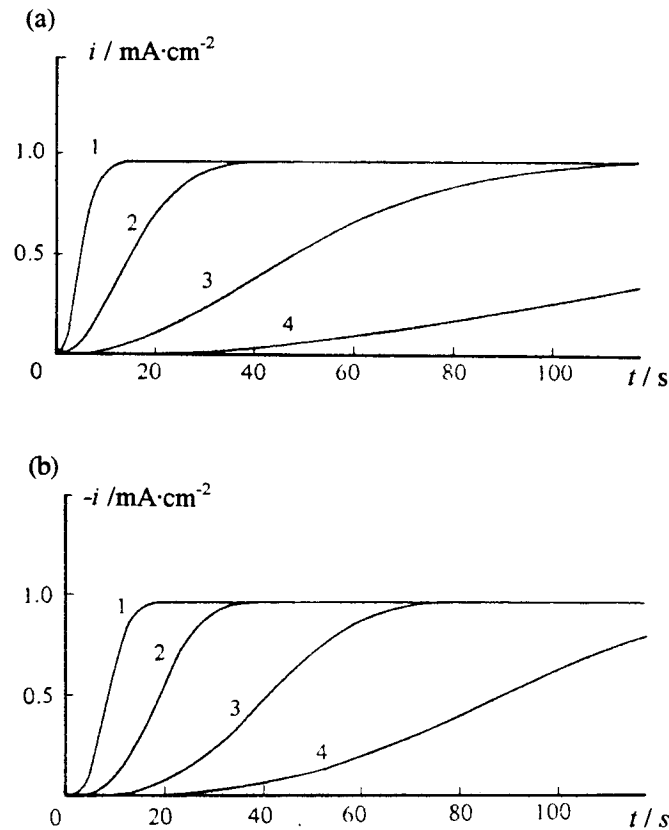


Figura 3.13: (a) Cronoamperogramas calculados a partir de (1.62), siendo $k_3=10^{-8}$ mol cm⁻² s⁻¹, $n=1$, $M=100$ g mol⁻¹, $r=10$ g cm⁻³ y n_0 en cm⁻²: (1) 10^{12} , (2) $2 \cdot 10^{11}$, (3) 10^{10} y (4) 10^9 . (b) Cronoamperogramas calculados a partir de (3.63), empleando los mismos valores que en (a) y siendo An_0 en cm⁻² s⁻¹: (1) 10^{12} , (2) 10^{11} , (3) 10^{10} y (4) 10^9 .

3.6.2 Nucleación y Crecimiento 3D bajo Control Difusivo.

En toda la discusión precedente se ha partido de la hipótesis de que la etapa más lenta del proceso de electrodeposición es la incorporación de los adátomos a la estructura cristalina del núcleo. Sin embargo, en general resulta ser mucho más frecuente que sea algún proceso difusivo la etapa determinante: difusión de iones en solución hasta formar adátomos, difusión de éstos hasta llegar a un núcleo y difusión desde que se incorporan al núcleo hasta que encuentran una posición energéticamente favorable. Cada uno de estos procesos puede ser la etapa determinante de velocidad y según cuál de ellos sea, se producen diferentes modos de crecimiento.

[3.20] E. Bosco y S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, 134, 213 (1982).

Desde este punto de vista, el problema más fácil de tratar sería un control difusivo en la solución, es decir, estamos ante un proceso redox controlado por la llegada de iones al electrodo desde la solución. Todos los modelos se basan en suponer una geometría para el núcleo y usar alguna ecuación de difusión para la corriente. El caso más sencillo consiste en suponer un núcleo hemisférico al que aplicamos la ecuación de difusión hacia un electrodo plano o ecuación de Cottrell:

$$I = \left(\frac{nFcD^{1/2}}{p^{1/2}t^{1/2}} \right) S, \quad (3.66)$$

donde c es la concentración de especie electroactiva y D su coeficiente de difusión en disolución. Igualando (3.29) con (3.66), se llega a:

$$r = \left(\frac{2McD^{1/2}}{p^{1/2}r} \right) t^{1/2}, \quad (3.67)$$

y como para una hemiesfera $S = 2\pi r^2$, la corriente según (3.29) es:

$$I = \left(\frac{8nFM^2c^3D^{3/2}}{p^{1/2}r^2} \right) t^{1/2}. \quad (3.68)$$

Para hallar la corriente total necesitamos suponer un tipo de nucleación, lo que nos lleva a:

$$I = \left(\frac{8nFM^2c^3D^{3/2}N_0}{p^{1/2}r^2} \right) t^{1/2} \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.69)$$

$$I = \left(\frac{8nFM^2c^3D^{3/2}AN_0}{p^{1/2}r^2} \right) t^{3/2}. \quad (\text{N. Prog.}) \quad (3.70)$$

Las ecuaciones (3.69) y (3.70) predicen un aumento de la corriente con $t^{1/2}$ o con $t^{3/2}$ según el tipo de nucleación que se considere. La carga implicada en ambos casos resulta ser:

$$Q = \left(\frac{16nFM^2c^3D^{3/2}N_0}{3p^{1/2}r^2} \right) t^{3/2} \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.71)$$

$$Q = \left(\frac{16nFM^2c^3D^{3/2}AN_0}{5p^{1/2}r^2} \right) t^{5/2}. \quad (\text{N. Prog.}) \quad (3.72)$$

En la deducción anterior se ha considerado que la difusión tenía lugar hacia un electrodo plano semi-infinito, sin embargo, si suponemos una geometría hemisférica para los núcleos, parece mucho más lógico usar la ecuación de difusión hacia una esfera. En este caso la ecuación de la corriente posee un término adicional que da cuenta de la esfericidad:

$$I = \left(\frac{nFcD^{1/2}}{\mathbf{p}^{1/2}t^{1/2}} \right) S + \left(\frac{nFcD}{r} \right) S. \quad (3.73)$$

En las etapas iniciales de nucleación predomina el segundo término debido a que el radio es muy pequeño. Así, como aproximación, podemos igualar (3.29) y el segundo término de (3.73), y teniendo en cuenta que $S = dV/dr$ obtenemos:

$$r = \left(\frac{2McD}{\mathbf{r}} \right)^{1/2} t^{1/2}, \quad (3.74)$$

para una hemiesfera $S = 2\pi r^2$, sustituyendo en el segundo miembro de (3.73) se obtiene que la corriente a un núcleo hemiesférico es:

$$I = \frac{\mathbf{pn}F(2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2}}{\mathbf{r}^{1/2}}. \quad (3.75)$$

Finalmente, considerando una nucleación instantánea o progresiva llegamos a:

$$I = \frac{\mathbf{pn}FN_0(2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2}}{\mathbf{r}^{1/2}} \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.76)$$

$$I = \frac{\mathbf{pn}FAN_0(2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{3/2}}{\mathbf{r}^{1/2}}. \quad (\text{N. Prog.}) \quad (3.77)$$

En estas ecuaciones, la concentración c representa la concentración en el seno de la disolución, lo que implica altas sobretensiones, ya que a bajas sobretensiones debemos suponer que junto al electrodo la concentración no es cero y por tanto el segundo sumando de (3.73) se convierte en:

$$I = \left(\frac{nFD(c_b - c_s)}{r} \right) S \quad (3.78)$$

donde c_b indica la concentración en el seno o *bulk* de la disolución y c_s indica sobre la superficie del electrodo. La Ley de Nernst nos da una relación entre ambas concentraciones,

$$\frac{c_b}{c_s} = \exp\left(\frac{RT\mathbf{h}}{nF}\right), \quad (3.79)$$

considerando que la concentración junto al electrodo no es cero y sustituyendo (3.79) en (3.76) y (3.77) se obtiene:

$$I = \frac{\mathbf{pn}FN_0(2Dc_b)^{3/2} M^{1/2}}{\mathbf{r}^{1/2}} t^{1/2} \left[1 - \exp\left(\frac{-nF\mathbf{h}}{RT}\right) \right]^{3/2} \quad (\text{N. Inst.}) \quad (3.80)$$

$$I = \frac{pnFAN_0(2Dc_b)^{3/2}M^{1/2}}{r^{1/2}} t^{3/2} \left[1 - \exp\left(\frac{-nFh}{RT}\right) \right]^{3/2}. \quad (\text{N.Prog.}) \quad (3.81)$$

En la Figura 3.14 se muestran los transitorios obtenidos a partir de la ecuación (3.80).

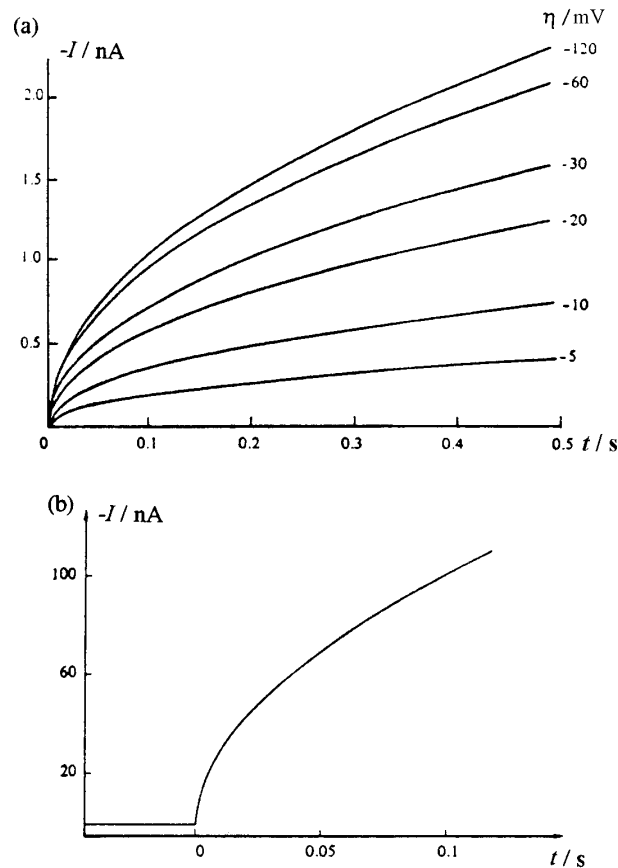


Figura 3.14: (a) Transitorios de corriente calculados a partir de (3.80) para diferentes sobretensiones. Los transitorios muestran un típico comportamiento $t^{3/2}$ esperado para el crecimiento bajo control difusional. (b) Transitorio obtenido para el crecimiento de un núcleo de Hg sobre un microelectrodo de carbono a partir de una disolución de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Las dos últimas expresiones deducidas son en realidad casi inaplicables por diversas razones. En el caso de una nucleación instantánea, y a tiempos suficientemente cortos, la ecuación se cumple bastante bien, pero en cuanto los núcleos son suficientemente grandes sus respectivos campos difusionales locales interaccionan entre sí, generando un problema intratable hasta el momento. Si además resultara que la nucleación es progresiva, el problema sería aún más complejo, lo que reduce su aplicabilidad, empleándose únicamente como criterio del tipo de nucleación la dependencia genérica entre I y t , es decir, si I crece con $t^{1/2}$ o con $t^{3/2}$. En la práctica, aparece además otro tipo de inconveniente en los transitorios a tiempos cortos, debido a

la carga de la doble capa y a la formación de adátomos, con lo que no siempre es posible hacer un análisis claro del mecanismo de nucleación.

El efecto del solapamiento de los campos difusionales de un conjunto de núcleos que crecen en el plano del electrodo, gracias al material que llega del seno de la disolución, es un problema intratable en términos del Teorema de Avrami, dado que es un problema 2+1/2 dimensional. Una aproximación más o menos válida es la propuesta por Scharifker [3.21]. Esta se basa en considerar el área equivalente proyectada en un plano, hacia el cual fluye por difusión lineal la misma cantidad de material que lo hace por difusión esférica a un centro hemiesférico de crecimiento (Figura 3.15). Ahora el solapamiento de las áreas es un problema 2D el cual se puede tratar mediante el Teorema de Avrami.

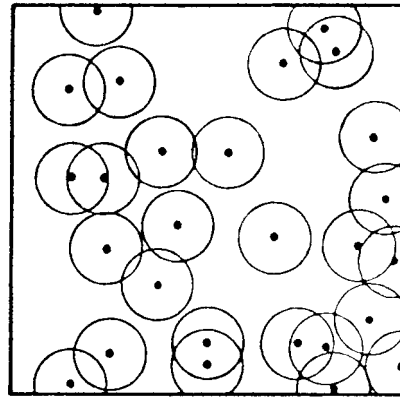


Figura 3.15: Disposición de núcleos hemiesféricos distribuidos al azar sobre la superficie del electrodo. Las circunferencias que envuelven a los núcleos representan las zonas de difusión.

Consideramos una serie de núcleos distribuidos al azar creciendo bajo control difusional. En cada uno de ellos se desarrolla un hemiesfera de difusión radial de radio δ que crece según:

$$d = (k' D t)^{1/2}, \quad (3.82)$$

donde k' es una constante adimensional que depende de las condiciones del experimento. A tiempos cortos, la corriente se puede calcular a través de (3.80) y (3.81), pero cuando los campos difusivos solapan la única fuente de material es la que llega perpendicularmente desde el seno de la disolución (Figura 3.16).

[3.21] B. Scharifker y G. Hills, *Electrochim. Acta*, 79, 288 (1983).

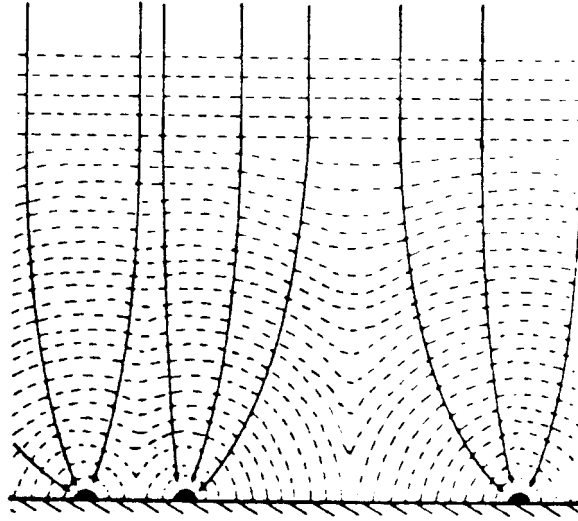


Figura 3.16: Representación de las zonas de difusión del crecimiento de los núcleos, así como sus zonas de solapamiento. Las flechas indican las direcciones del campo difusional durante el crecimiento de los núcleos.

Por tanto, el flujo difusivo correspondiente puede ser expresado en términos de la difusión lineal semi-infinita de la fracción de área cubierta por las zonas circulares de crecimiento de difusión. El área plana correspondiente a la zona de difusión es:

$$S = \mathbf{p}d^2 = \mathbf{p}kDt. \quad (3.83)$$

Si en el instante $t = 0$ aparecen, instantáneamente, n_0 núcleos por unidad de área, entonces la fracción de área cubierta sin tener en cuenta su solapamiento es:

$$\Theta_{ext} = n_0 \mathbf{p}k' Dt, \quad (3.84)$$

donde Θ_{ext} es el área extendida. La relación entre esta área y la real, teniendo en cuenta el solapamiento, viene dada por el Teorema de Avrami:

$$\Theta = 1 - \exp(-\Theta_{ext}) = 1 - \exp(-n_0 \mathbf{p}k' Dt). \quad (3.85)$$

La densidad de corriente se expresa ahora como la que difunde a un plano de área Θ , y por tanto:

$$i = \left(\frac{nFcD^{1/2}}{\mathbf{p}^{1/2}t^{1/2}} \right) \Theta = \left(\frac{nFcD^{1/2}}{\mathbf{p}^{1/2}t^{1/2}} \right) (1 - \exp(-n_0 \mathbf{p}k' Dt)), \quad (3.86)$$

a tiempos largos (3.86) se aproxima a la ecuación de Cottrell, mientras a tiempos muy cortos $n_0 \mathbf{p}k' Dt \ll 1$, se puede hacer la siguiente aproximación:

$$1 - \exp(-n_0 \mathbf{p}k' Dt) \approx n_0 \mathbf{p}k' Dt, \quad (3.87)$$

y en el límite $n_0 t \rightarrow 0$ se obtiene:

$$i_{n_0 t \rightarrow 0} = \mathbf{p}^{1/2} nFD^{3/2} c n_0 k' t^{1/2}, \quad (3.88)$$

siendo esta corriente igual a la que fluye por n_0 núcleos hemisféricos aislados, deducida anteriormente (3.75), e igualando llegamos a:

$$k' = \left(\frac{8pcM}{r} \right)^{1/2}. \quad (3.89)$$

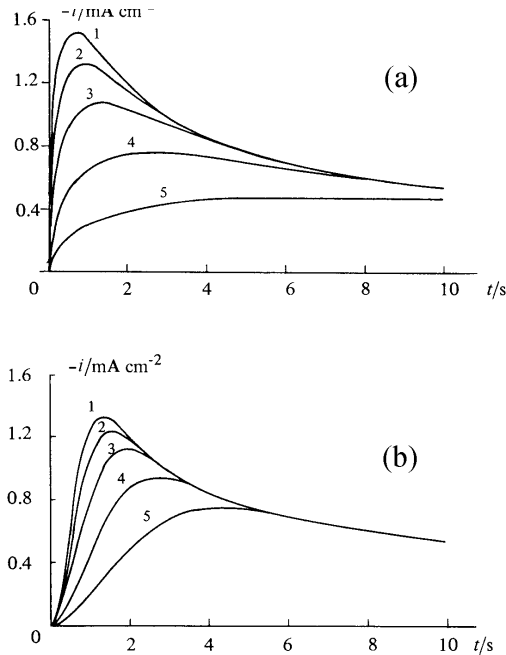


Figura 3.17: (a) Cronoamperogramas calculados a partir de (3.86) para el caso de crecimiento bajo control difusional de un número de núcleos formados por nucleación instantánea. n_0 (cm⁻²): (1) 10^6 , (2) 7.5×10^5 , (3) 5×10^5 , (4) 2.5×10^5 . (b) Cronoamperogramas calculados a partir de (3.90) para el caso de crecimiento bajo control difusional de un número de núcleos formados por nucleación progresiva. An_0 (cm⁻² s⁻¹): (1) 10^6 , (2) 7.5×10^5 , (3) 5×10^5 , (4) 2.5×10^5 . Otros valores $c = 10^{-5}$ mol dm⁻³, $D = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $M = 200$ g mol⁻¹, $r = 13.6$ g cm⁻³.

Razonando análogamente para el caso de la nucleación progresiva se llega a:

$$i = \left(\frac{nFcD^{1/2}}{p^{1/2}t^{1/2}} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{An_0pk'Dt^2}{2} \right) \right] \quad (3.90)$$

$$i_{An_0t \rightarrow 0} = \frac{p^{1/2}nFD^{3/2}cAn_0k't^{3/2}}{2} \quad (3.91)$$

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8pcM}{r} \right)^{1/2}. \quad (3.92)$$

En la Figura 3.17 se muestra el comportamiento teórico de los transitorios predicho por las ecuaciones (3.86) y (3.90). Como puede observarse en la Figura 3.18, dicho comportamiento se aproxima en buena medida al observado experimentalmente para la electrodeposición de Hg sobre carbono vítreo.

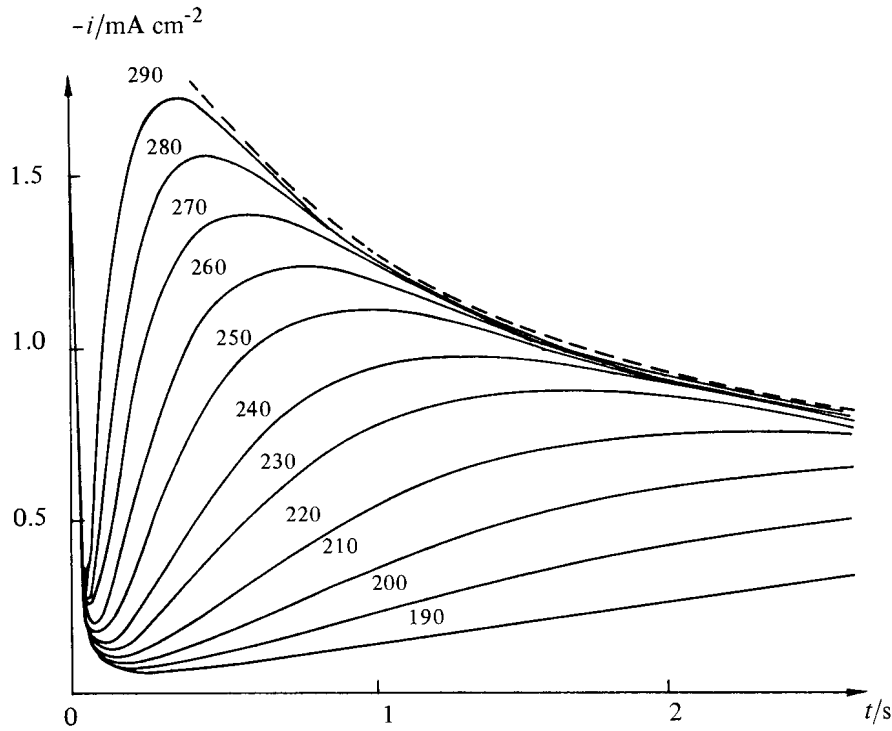


Figura 3.18: Cronoamperogramas experimentales obtenidos en la deposición de Hg sobre carbono vítreo en disolución de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. En la figura se muestran las sobretensiones aplicadas [3.20].

Las ecuaciones de Scharifker predicen acertadamente que el transitorio de nucleación bajo control difusional pasa por un máximo, al que se llega con una dependencia de i con t de potencia $1/2$ (instantánea) o $3/2$ (progresiva), y tras la cual la corriente cae aproximándose a la corriente límite de difusión a un plano (ecuación de Cottrell). El valor de la densidad de corriente máxima i_M y el tiempo que se tarda en alcanzarlo t_M , así como las relaciones entre ellos vienen dadas por las siguientes ecuaciones:

- Nucleación instantánea:

$$i_m = 0.6382nFDc(k'n_0)^{1/2} \quad (3.93)$$

$$t_m = \frac{1.2564}{pn_0k'D} \quad (3.94)$$

$$i_m^2 t_m = 0.1629D(nFc)^2 \quad (3.95)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = 1.9542 \left[1 - \exp\left(-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right) \right]^2 \left[\frac{t_m}{t} \right]. \quad (3.96)$$

- Nucleación progresiva:

$$i_m = 0.4615nFD^{3/4}c(An_0k')^{1/4} \quad (3.97)$$

$$t_m = \left(\frac{4.6733}{pAn_0k'D} \right)^{1/2} \quad (3.98)$$

$$i_m^2 t_m = 0.2598D(nFc)^2 \quad (3.99)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = 1.2254 \left[1 - \exp \left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right) \right]^2 \left[\frac{t_m}{t} \right]. \quad (3.100)$$

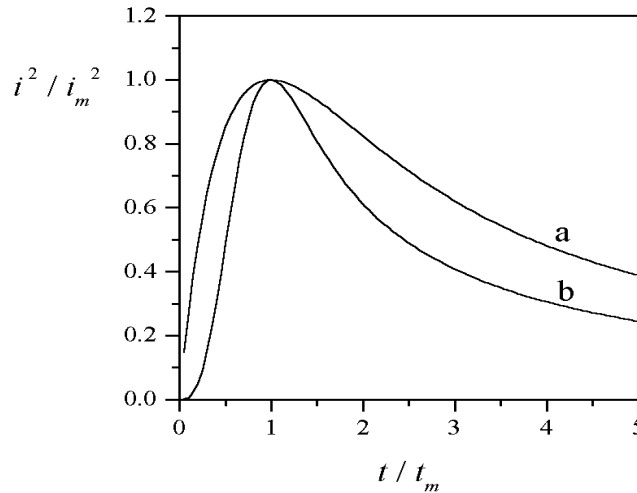


Figura 3.19: Representación de i^2 / i_m^2 vs. t / t_m en el caso de (a) nucleación instantánea y (b) nucleación progresiva.

Puede observarse que el producto $i_m^2 t_m$ no contiene las variables k' , A o n_0 , por ello Scharifker ha propuesto emplear este producto como criterio para discernir el tipo de nucleación. Otra vía que nos permite distinguir el tipo de nucleación, consiste en representar adimensionalmente i^2 / i_m^2 vs. t / t_m , luego se debe comparar gráficamente el comportamiento experimental con el teórico, el cual viene descrito por (3.96) y (3.100) (Figura 3.19). En muchos casos, este análisis resulta muy clarificador, mientras que en otros no es de gran utilidad.

3.7 Mecanismos de Crecimiento Metálico

Existen numerosos modos de crecimiento de una fase metálica, pero en general podemos clasificarlos en función de tres parámetros básicos [3.3]: i) la energía de interacción Metal-Sustrato, $\Psi_{Me-Sust}$, ii) la energía de interacción Metal-Metal, Ψ_{Me-Me} , y iii) el desajuste (*misfit*) que puede existir como consecuencia de la distancia de enlace que se establece entre las redes cristalinas del metal y del sustrato. En condiciones de deposición a potenciales cercanos al de equilibrio, sin problemas derivados de la cinética de la transferencia de carga y admitiendo que

no existe posibilidad de formación de aleación superficial entre el metal y el sustrato, se pueden distinguir dos tipos de situaciones, como se recoge en la Figura 3.20.

Si $\Psi_{Me-Sust} < \Psi_{Me-Me}$, la concentración de adátomos de *Me* en la superficie es pequeña, el metal no tiende a depositarse en la superficie del sustrato sino que busca rápidamente la formación de islas 3D, en donde crece la fase metálica masiva (*bulk*). En este caso la nucleación comienza exclusivamente a partir del potencial Nernst de equilibrio del sistema Metal-Metal, conocida como región de OPD. El desarrollo de estas islas deja siempre sustrato libre de depósito hasta que el crecimiento es tan grande que las islas solapan cubriendo toda la superficie del sustrato. Este mecanismo se conoce como de Volmer-Weber (*island growth*) y en general el *misfit* debe ser pequeño. Un ejemplo de este tipo es la electrodeposición de Ag sobre grafito [3.22].

Si $\Psi_{Me-Sust} > \Psi_{Me-Me}$, entonces el metal *Me* tiene una marcada tendencia a formar al menos una capa bidimensional (2D) sobre el sustrato. Este efecto ocurre a potenciales más positivos que el potencial Nernst de equilibrio Metal-Metal y se conoce como región de UPD. En este caso se pueden producir dos situaciones: si el *misfit* es casi inexistente, el metal va formando capas 2d que se van superponiendo con una orientación epitaxial con el sustrato. Este mecanismo se conoce como crecimiento capa por capa (*layer by layer growth*) o de Frank van der Merwe y puede observarse, por ejemplo, en el crecimiento de Ag sobre Au. En el caso de que el *misfit* cristalográfico sea importante, se observa el crecimiento de una primera monocapa 2D en la región de UPD, pero a partir de ahí las siguientes capas sufren una transformación de 2D a 3D, es decir, aparece la formación de islas sobre la primera monocapa. Este mecanismo se conoce como de Stranski-Krastanov y puede considerarse un mezcla de los dos anteriores. Un ejemplo de este tipo lo ofrece el crecimiento de Pb sobre Ag o Ag sobre Pt.

[3.22] L. Vázquez, A. Hernández Creus, P. Carro, P. Ocón, P. Herrasti, J. M. Vara, R. C. Salvarezza y A. J. Arvía, *J. Phys. Chem.*, 96, 10454 (1992).

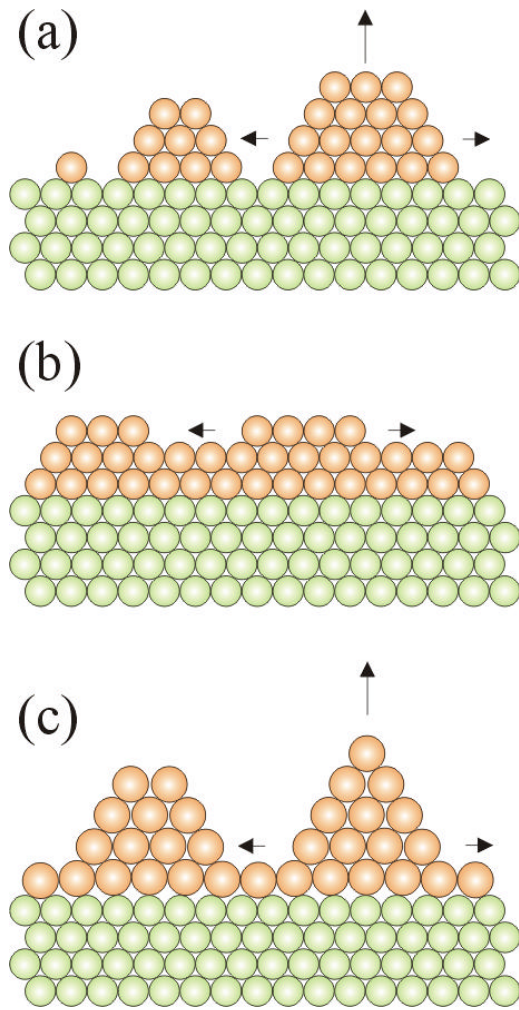


Figura 3.20: Representación de los diferentes modos de crecimiento de un metal *Me* sobre un sustrato *S*. (a) Mecanismo *Volmer-Weber*, (b) Mecanismo *Frank van der Merwe* y (c) Mecanismo *Stranski-Krastanov*.

4 Crecimiento de Fractales

4.1 Introducción

Como ya adelantamos, la morfología de un depósito depende de las condiciones en las que este se obtiene, fundamentalmente de si el proceso de electrodeposición se ha llevado a cabo en el equilibrio o lejos del equilibrio. En general, cuando el proceso tiene lugar cerca del equilibrio, se originan crecimientos como los que ya se han mencionado (Volmer-Weber, Frank van der Merwe y Stranski-Kranstanov). Sin embargo, cuando el crecimiento tiene lugar lejos del equilibrio, se suelen producir depósitos de morfologías realmente complejas, como es el caso del crecimiento dendrítico, de *whiskers* u otras morfologías. En este último caso, es frecuente que este tipo de crecimiento sea ramificado y lleve asociado la generación de superficies o interfases irregulares muy rugosas.

El crecimiento dendrítico en electroquímica se conoce desde hace muchos años. Sin embargo, su estudio sistemático es de origen relativamente reciente [4.1, 4.2, 4.3]. Wranglen fue el primero en recopilar datos experimentales de numerosos sistemas (Pb, Ag, Sn, Cd, en diferentes electrolitos) que mostraban este tipo de crecimiento [4.4]. Este autor trató de sistematizar el crecimiento dendrítico mediante parámetros como la dirección en el que el tallo principal y las ramas de la dendrita crecen, la disposición espacial que adquiriría (bidimensional (2D) y tridimensional (3D)), el número y niveles de rama que desarrolla (primario (P), secundario (S) o terciario (T)), y finalmente, según el ángulo que forman las ramas con respecto al tallo principal de la dendrita. Como ejemplo, la Figura 4.1 muestra dendritas representadas por S2D110 60° y S3D.

[4.1] J. O'M. Bockris, A. Damjanovic in *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 3, Ed. J. O'M. Bockris, B.E. Conway, Butterworths, London (1964).

[4.2] *Ibid*, A.R. Despic, K.I. Popov, vol. 7, p 199.

[4.3] J. O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry. A Molecular Approach*, Plenum Press, New York (1993).

[4.4] G. Wranglen, *Electrochim. Acta*, 2, 130 (1960).

Al trabajo desarrollado por Wranglen le siguieron numerosos estudios que trataron de dilucidar los factores fundamentales que gobernaban el crecimiento dendrítico. Hay que destacar el estudio de crecimiento de dendritas de Ag llevado a cabo por Barton y Bockris [4.5], de él se desprenden las siguientes conclusiones:

- (a) Para provocar el crecimiento dendrítico es necesario superar un valor crítico de sobretensión.
- (b) El crecimiento posee un tiempo de inducción (a sobretensiones bajas, p.e. 3 mV, el tiempo de inducción puede ser de horas).
- (c) La densidad de corriente crítica, para que tenga lugar el crecimiento, es directamente proporcional a la concentración de iones libres.
- (d) La incidencia de dendritas aumenta con el aumento de la densidad de corriente total.
- (e) Una vez que se inicia el crecimiento de la dendrita, a un potencial dado, la velocidad de crecimiento es constante.
- (f) No todas las dendritas crecen a la misma velocidad a un mismo potencial y concentración, pero parece existir un límite máximo de velocidad.
- (g) Para un potencial aplicado, las dendritas que crecen más rápidamente, son normalmente las que fueron iniciadas a mayor potencial.
- (h) Para una dendrita particular, sucesivos incrementos de sobretensión, primero causan un incremento en la velocidad, pero en un momento determinado provocan un cambio en la configuración de la punta, dividiéndose en dos ramas o creciendo dendritas más pequeñas, pero avanzando con una velocidad mucho menor.
- (i) La disminución de la sobretensión aplicada durante el crecimiento dendrítico provoca que éste cese y cambia la forma de la punta desde parabólica a prismática.

La acumulación de resultados experimentales mostró, de manera general, que se verificaban todas las conclusiones a las que llegaron Burton y Bockris. Esto hizo posible el desarrollo de una teoría general para explicar la aparición y propagación del crecimiento de dendritas. Esta teoría dice que la razón básica que da origen al crecimiento dendrítico es la formación de un campo difusional esférico en torno a una protuberancia en la superficie del electrodo que favorece el desarrollo en una dirección determinada. De esta manera, la protuberancia comienza a crecer hasta que atraviesa la capa de difusión hacia el seno de la

[4.5] J. L. Burton y J. O'M. Bockris, *Proc. Roy. Soc.*, A268, 485 (1962).

disolución, donde la concentración de iones es mayor, en este momento comienza el crecimiento intensivo de la dendrita. El tiempo que emplea en atravesar la capa de difusión, por tanto, viene a ser el tiempo de inducción que es necesario para que el crecimiento dendrítico se generalice.

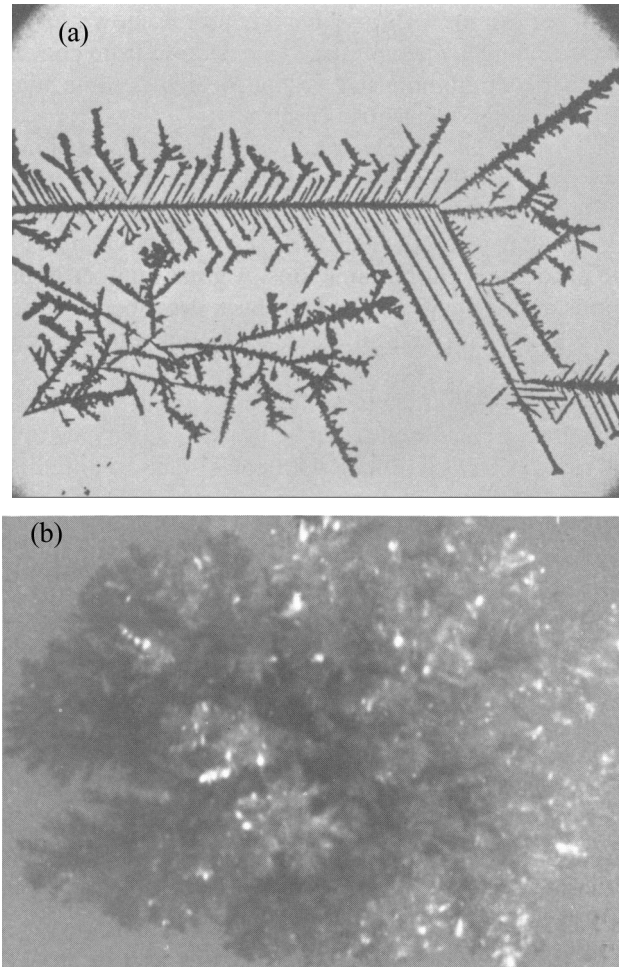


Figura 4.1: (a) Dendritas bidimensionales de Ag [4.4]. (b) Dendritas tridimensionales de Ag [4.6].

Otro aspecto que ha quedado bastante claro, gracias a los datos experimentales acumulados, es que el desarrollo de la estructura de la dendrita es un fiel reflejo de la naturaleza cristalina de la fase metálica.

Se han desarrollado varios modelos de crecimiento de dendritas que permiten calcular la velocidad de crecimiento del cristal. Así, Despic y Popov [4.2] han desarrollado un modelo

[4.6] A. Hernández Creus, P. Carro, S. González, S.L. Marchiano, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Fractals in the Natural and Applied Sciences*, IFIP Transactions, Ed. M.M. Novak, North Holland (1994).

basado en las irregularidades de la superficie. También se han desarrollado varios estudios para interpretar el concepto de sobretensión crítica de crecimiento dendrítico [4.7, 4.8].

Aunque el crecimiento dendrítico resulta ser un hecho de belleza singular, en algunos casos constituye un serio problema. Así, en el caso de la batería de Zn, durante la sucesiva deposición y disolución de Zn sobre un electrodo de Zn, se originan dendritas que penetran en el separador de la celda, dañando de manera irreversible la batería.

Diggle y Damjanovic [4.9] observaron que la adición de determinados aditivos, tales como sales de Pb o haluros de tetraalquilamonio, eliminaban el crecimiento dendrítico. Esto se ha interpretado en base a la adsorción que experimentan estos aditivos sobre el electrodo.

En general, el estudio del crecimiento de depósitos ramificados resulta bastante complejo, una posible vía para su estudio la encontramos en el hecho de que muchos de estos depósitos pueden ser descritos de forma adecuada en términos de **geometría fractal** [4.10]. En este capítulo se introducen algunos conceptos básicos de geometría fractal, así como los detalles más significativos de este tipo de crecimiento.

4.2 El Área de las Superficies Irregulares

En muchos campos de la química, como es el caso de la catálisis heterogénea o la electroquímica, los fenómenos de superficie juegan un papel muy importante. De ahí la necesidad de cuantificar el área real de las superficies [4.11, 4.12]. Desde un punto de vista matemático existen dos alternativas para la cuantificación del área de una superficie. Una de ellas consiste en determinar el número de elementos diferenciales de superficie $n(\mathbf{s})$ necesarias para cubrir toda una superficie A (Figura 4.2), donde el área viene dada por:

$$A = n(\mathbf{s})\mathbf{s}, \quad (4.1)$$

[4.7] J. O'M. Bockris, Z. Nagy D. Drazic, *J. Electrochem Soc.*, 120, 30 (1973).

[4.8] A. R. Despic y M. Purenovic, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 329 (1974).

[4.9] J. W. Diggle y A. Damjanovic, *Sov. Electrochem.*, 7, 1063 (1971).

[4.10] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco (1982).

[4.11] D. Avnir, *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Ed. John Wiley and Sons, New York (1990).

[4.12] A. Harrison, *Fractal in Chemistry*, Ed. Oxford University Press (1995).

siendo s el área del elemento diferencial. La otra posibilidad consiste en relacionar una magnitud geométrica de la superficie (por ejemplo, el lado, el radio, etc.) con el área total de la superficie, así, por ejemplo, en el caso de una superficie cuadrada el área total A viene dada por:

$$A = (n(I)I)^2 = L^2, \quad (4.2)$$

donde I es el elemento diferencial de longitud y $n(I)$ el número de elementos diferenciales que contiene el lado de un cuadrado de lado L . Pero esta última posibilidad posee un inconveniente evidente: es necesario conocer previamente la geometría de la superficie.

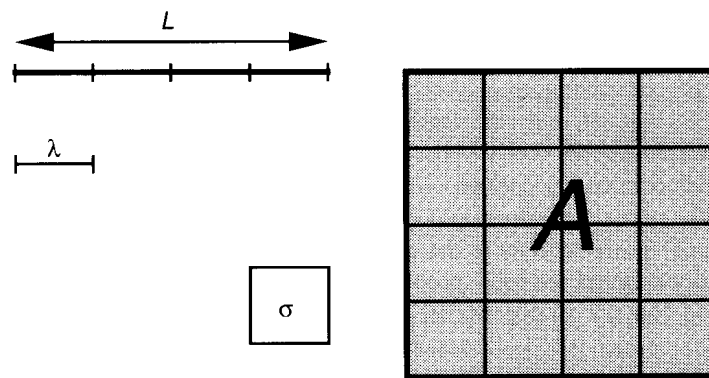


Figura 4.2: Relación entre el lado y el área de una superficie cuadrada.

Desde un punto de vista químico, es posible calcular el área de una superficie mediante el primer procedimiento. Para ello se recubre la superficie a medir de una monocapa de átomos o moléculas, los cuales pueden estar débilmente adsorbidos a través de fuerzas de van der Waals, o a través de enlaces químicos fuertes. Estos procesos se conocen como fisisorción y quimisorción respectivamente. Conociendo el número medio de átomos o moléculas adsorbidos y el área media de cada átomo o molécula podemos determinar el área de la superficie. En el caso de sólidos porosos catalíticos se suele emplear un gas, como por ejemplo N_2 . En el caso de la electroquímica, es posible determinar el área de la superficie de un electrodo midiendo la carga de átomos o moléculas que se adsorben sobre el electrodo.

Normalmente, el segundo procedimiento para determinar el área de una superficie no se puede llevar a la práctica dado que, generalmente, la superficie atómica es extremadamente compleja y no se conoce su geometría.

Aunque podamos llevar a cabo la determinación del área de la superficie mediante el procedimiento anterior, debemos siempre tener en cuenta la morfología de la superficie. Generalmente, una superficie a nivel atómico es extremadamente rugosa, está completamente llena de poros e irregularidades. En el tratamiento anterior, implícitamente hemos considerado que el área medida no depende del tamaño del átomo o molécula elegida. Pero si la superficie es rugosa y contiene poros con un diámetro más pequeño que el tamaño del átomo o molécula, el área estimada será menor que el área real (Figura 4.3). Sólo cuando la superficie es perfectamente lisa, el área estimada es independiente del tamaño del átomo o molécula.

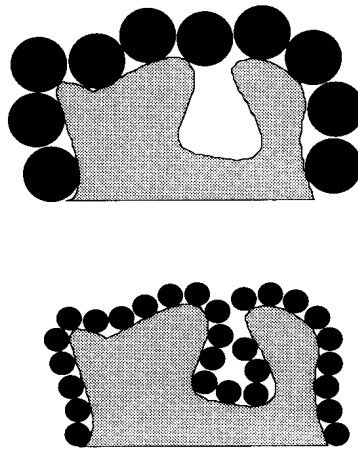


Figura 4.3: Sección transversal de una superficie rugosa cubierta con átomos o moléculas de dos tamaños diferentes.

En química se suelen emplear con cierta frecuencia sólidos rugosos, los cuales proporcionan una alta superficie activa, como por ejemplo polímeros de silicio, zeolitas, aluminosilicatos, borosilicatos, etc. Cuando se representa en doble escala logarítmica el número de átomos o moléculas empleadas para cubrir una superficie de estos sólidos frente al área promedio del átomo o molécula se obtienen líneas rectas como las mostradas en la Figura 4.4. Dichas rectas permiten obtener la siguiente ley empírica:

$$\log n(\mathbf{s}) = -\mathbf{a} \log \mathbf{s} + \log \mathbf{b} \quad (4.3)$$

o:

$$n(\mathbf{s}) = \mathbf{b}\mathbf{s}^{-\mathbf{a}}, \quad (4.4)$$

donde \mathbf{a} y \mathbf{b} son constantes que dependen de la superficie y del adsorbato. Si en la ecuación anterior multiplicamos por \mathbf{s} en ambos miembros obtenemos:

$$A = \mathbf{b}\mathbf{s}^{1-\mathbf{a}}, \quad (4.5)$$

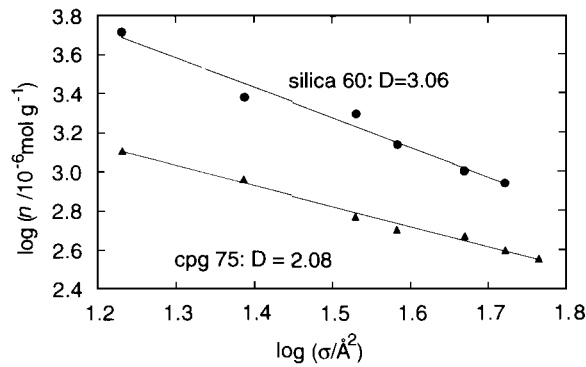


Figura 4.4: Dependencia del recubrimiento de superficies de sílica 60 y cpg 75 por n-alcenos.

que nos muestra la dependencia que existe entre el área de la superficie y el área del átomo o molécula, en el caso de superficies perfectamente lisas $\alpha = 1$, siendo el área de la superficie independiente del área de la molécula. También podemos observar que cuanto más pequeña sea el área del átomo o molécula mayor será el área accesible. Si el área de la molécula es mayor que el área de los poros, el recubrimiento no será efectivo en el interior de los poros, disminuyendo así el área estimada.

4.3 El Perímetro de las Superficies Irregulares

Con el perímetro de una figura plana sucede algo similar a lo que ocurre con el área de una superficie irregular. Consideremos una figura plana que posea un número elevado de entrantes y salientes como, por ejemplo, el contorno de la isla de Gran Bretaña (Figura 4.5(a)). Si tratamos de medir el perímetro de la isla debemos tomar una línea patrón de longitud I para describir el contorno. Así el perímetro L viene dado por:

$$L = n(I)I, \quad (4.6)$$

donde $n(I)$ es el número de líneas de longitud λ que hay que emplear para describir todo el contorno de la isla. El perímetro de la isla depende de la longitud I elegida, cuanto más pequeña sea, mayor es la posibilidad de tener en cuenta los entrantes y salientes del contorno (Figura 4.5(b)-(c)).

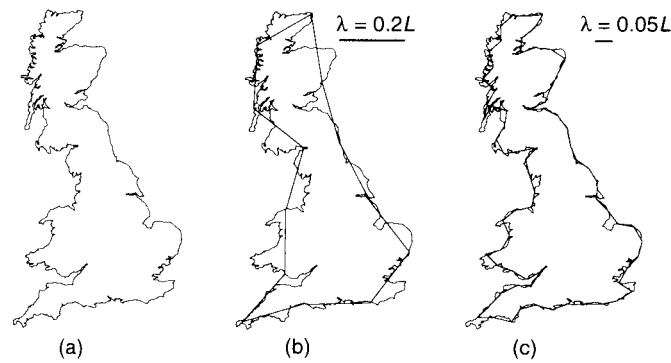


Figura 4.5: Longitud de las costas de Gran Bretaña estimada mediante diferentes unidades de longitud de $\lambda = 0.2$ y $0.05L$, siendo L el ancho máximo de la isla.

Representando en doble escala logarítmica el perímetro medido frente a la longitud I empleada, se obtiene una línea recta (Figura 4.6) que se puede expresar como:

$$\log L = \log \mathbf{b}' + (1 - \mathbf{a}) \log I \quad (4.7)$$

o:

$$L = \mathbf{b}' I^{1-\mathbf{a}}, \quad (4.8)$$

y según (4.6):

$$n(I) = \mathbf{b}' I^{-\mathbf{a}}, \quad (4.9)$$

donde \mathbf{a} es una constante empírica que toma el valor 1 cuando el contorno de la figura es completamente liso, como es el caso de una circunferencia o una elipse, y \mathbf{b}' es otra constante que depende del objeto. Las ecuaciones obtenidas en este caso son análogas a las obtenidas para el área de una superficie irregular. En ambos casos, \mathbf{a} da una medida de la irregularidad de la superficie o del contorno. También, cuanto más pequeña sea \mathbf{s} o I , mayor es el número de elementos de área o longitud que son necesarios y, en el caso particular de que tiendan a cero, el área A y el perímetro L tienden a infinito. Sin embargo, los objetos reales, tanto si son rugosos como si no lo son, tienen un área y un perímetro finitos. Como consecuencia de esto, surge la necesidad de emplear \mathbf{s} y I elevadas a \mathbf{a} (4.5 y 4.8) para poder obtener un valor de área y perímetro finito,

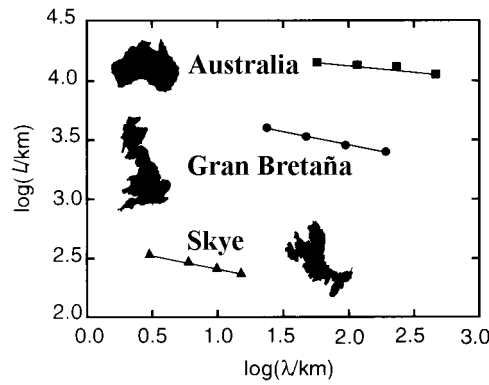


Figura 4.6: Representación en doble escala logarítmica de la longitud de las costas de Gran Bretaña, Australia y de la isla de Skye frente a la unidad de longitud empleada.

$$A = n(\mathbf{s})\mathbf{s}^a \quad (4.10)$$

$$L = n(\mathbf{l})\mathbf{l}^a, \quad (4.11)$$

y sustituyendo en ambas las ecuaciones (4.4) y (4.9):

$$A = \mathbf{b}\mathbf{s}^{-a}\mathbf{s}^a = \mathbf{b} \quad (4.12)$$

$$L = \mathbf{b}'\mathbf{l}^{-a}\mathbf{l}^a = \mathbf{b}'. \quad (4.13)$$

Esto nos permite definir lo que denominaremos dimensión fractal.

4.4 Las Tres Dimensiones

La primera definición del término dimensión se utilizó para hacer referencia al número de coordenadas necesarias para definir la posición de un punto de un objeto. Esta se conoce como **dimensión euclidiana** y se denota mediante la letra E . Puede tomar los valores 1, 2 y 3 para una línea, una superficie, y un volumen, respectivamente. Una segunda definición de dimensión es la denominada **dimensión topológica**, D_T , y se define en base a la forma en que podemos dividir un objeto en dos partes. Así, un punto es indivisible matemáticamente y, por tanto, su $D_T = 0$, mientras que para dividir una línea en dos hay que eliminar un punto de dicha línea, siendo $D_T = 1$. Para dividir una superficie en dos es necesario hacer un corte que toma la forma de una línea, $D_T = 2$, mientras que la división de un sólido en dos requiere hacer un corte que toma la forma de una superficie, $D_T = 3$. La tercera definición de dimensión, que es la denominada dimensión medida, se basa en la necesidad inherente de los objetos irregulares de emplear elementos diferenciales de superficie y longitud elevados a a

para poder medir su área y perímetro, respectivamente. Formalmente se conoce como **dimensión de Hausdorff-Besicovitch**, D_{H-B} . Sin embargo, cuando toma valores mayores que la D_T y fraccionarios recibe el nombre de **dimensión fractal** o D_F [4.10-4.13]. Esto nos permite definir a un fractal como aquel objeto que posee una $D_{H-B} > D_T$.

En el caso de objetos regulares o lisos, las tres dimensiones E , D_T y D_{H-B} toman el mismo valor. Así, por ejemplo para un cuerpo esférico $E = 3$, $D_T = 3$ y $D_{H-B} = 3$. Pero cuando se trata de objetos irregulares las tres dimensiones generalmente no coinciden. Por ejemplo, en el caso de la superficie del gel de sílice, claramente la superficie existe en el mundo tridimensional, $E = 3$, mientras que topológicamente es una superficie, aunque sea rugosa, $D_T = 2$, y finalmente D_{H-B} toma un valor entre 2.9 y 3 dependiendo del tipo de gel. En general se cumple:

$$E \geq D_F \geq D_T.$$

En el caso del contorno de la isla de Gran Bretaña, este existe en un plano, $E = 2$, y se trata de una línea, $D_T = 1$, mientras que D_F toma un valor medio de 1.26 empleando un mapa de escala 1:8.

Es importante indicar que la escala empleada influye en el valor de D_F obtenido. No se obtiene la misma D_F empleando un mapa en el que se puedan diferenciar bien los barrancos más pequeños que empleando un mapa en el que no se distingan los cabos menos significativos. En el caso de átomos o moléculas adsorbidas sobre superficies irregulares, el límite inferior está determinado por el tamaño del poro y del átomo o molécula empleada.

Cuando un objeto fractal lo sometemos a un cambio de escala isotrópico, igual en todas las direcciones, este permanece inalterado, a este tipo de objeto se les denomina **autosimilares** (*self-similar*). Sin embargo, lo más general es que necesitemos aplicar cambios de escala anisotrópicos a los objetos para que permanezcan inalterados, en este caso se les denominan **autoafines** (*self-affine*).

4.5 Fractales Autosimilares

Hasta ahora, tanto en el caso de la superficie del gel de sílice como en el de la costa de la isla de Gran Bretaña, hemos considerado objetos naturales fractales que se han originado a través de procesos que implican cierta aleatoriedad. Sin embargo, también existen fractales

[4.13] H.O. Peitgen, H. Jürgens, D. Saupe in *Chaos and Fractals, New Frontiers of Science*, Springer Verlag, New York, 1992.

que se originan a partir de la iteración de una expresión matemática, estos se denominan fractales matemáticos.

La **curva de Koch** [4.13] es uno de los fractales matemáticos más conocidos, su nombre se debe al matemático sueco del mismo nombre que la dio a conocer en 1905. En la Figura 4.7 se muestra como se construye la curva de Koch. El proceso se inicia con una línea recta, que recibe el nombre de iniciador. En una primera etapa, denominada generador, se divide la línea recta en tres partes iguales y el tramo central se emplea como la base para construir un triángulo equilátero. A continuación, se repite el mismo proceso en cada uno de los cuatro tramos rectos resultantes. Si este proceso se repite hasta el infinito se obtiene la denominada curva de Koch. En la primera etapa obtenemos una curva constituida por cuatro segmentos rectos de la misma longitud, en la segunda etapa obtenemos 4×4 , y en la tercera $4 \times 4 \times 4$ líneas rectas, y así sucesivamente. Si la longitud de la línea original era L , en la primera etapa cada línea recta tendrá $L \times 1/3$, en la segunda tendrá $L \times 1/3^2$, en la tercera $L \times 1/3^3$, y así sucesivamente. La longitud de la curva se puede medir en las primeras etapas conociendo el número de líneas rectas y su longitud. Así, en la primera etapa la longitud de la curva será $4 \times L \times 1/3$, en la segunda $4^2 \times L \times 1/3^2$, y así sucesivamente. En la k -ésima etapa será $L \times 4^k / 3^k$, es decir la longitud de la curva crece en cada etapa con un factor de $4/3$.

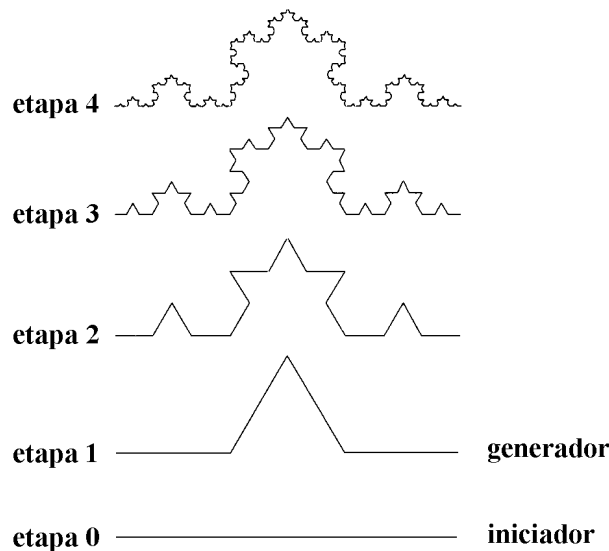


Figura 4.7: Construcción de la curva de Koch. En cada etapa el número de segmentos aumenta en un factor de 4.

La curva de Koch posee dos propiedades muy importantes, una de ellas es que su longitud crece continuamente en cada etapa, es decir su longitud es infinita. Y la otra es que

posee la propiedad de autosimilaridad. Si fijamos nuestra atención en la curva de Koch (Figura 4.7) podemos observar que está constituida por cuatro partes idénticas, si nos centramos en una de ellas (por ejemplo la del extremo inferior izquierda) y hacemos una ampliación isotrópica $\times 3$ de la misma obtenemos una curva completamente idéntica a la inicial.

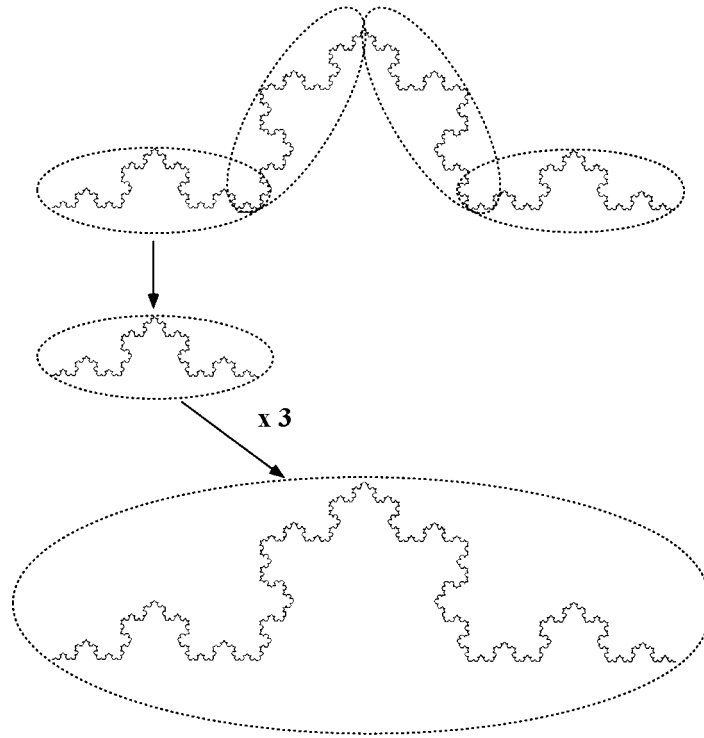


Figura 4.8: Un cuarto de la curva de Koch es ampliado por un factor de 3 y se obtiene, debido a la autosimilaridad, una curva equivalente.

La autosimilaridad es una propiedad de simetría del sistema. Cuando un objeto es sometido a un cambio de escala isotrópico, resultando indistinguible del de partida, se dice que cumple la propiedad de autosimilaridad. Existen muchos objetos fractales que son autosimilares. Pero que un objeto sea autosimilar no quiere decir que sea fractal, existen objetos autosimilares como, por ejemplo, un cubo, un plano o un segmento de línea que no son fractales.

La autosimilaridad nos permite calcular la dimensión fractal de un objeto de manera sencilla. En el caso de un cubo, cuadrado o línea (Figura 4.9) existe una relación entre el número de piezas (a) en la que el objeto puede ser dividido, y el factor de reducción de escala (s) por el que hay que reducir el objeto original para obtener una de estas piezas. Esta relación viene dada por:

$$a = \frac{1}{s^D} \quad (4.14)$$

o tomando logaritmos:

$$D_F = \frac{\log a}{\log 1/s}, \quad (4.15)$$

donde $D_F = 1$ para la línea, $D_F = 2$ para el cuadrado, y $D_F = 3$ para el cubo. Es decir, en este caso D_F coincide con la dimensión topológica, y por tanto no son objetos fractales. Sin embargo, en el caso de la curva de Koch $a = 4$ y $s = 1/3$, obteniendo $D_F = 1.2619$, la curva de Koch sí es un fractal, ya que $D_F > D_T$.

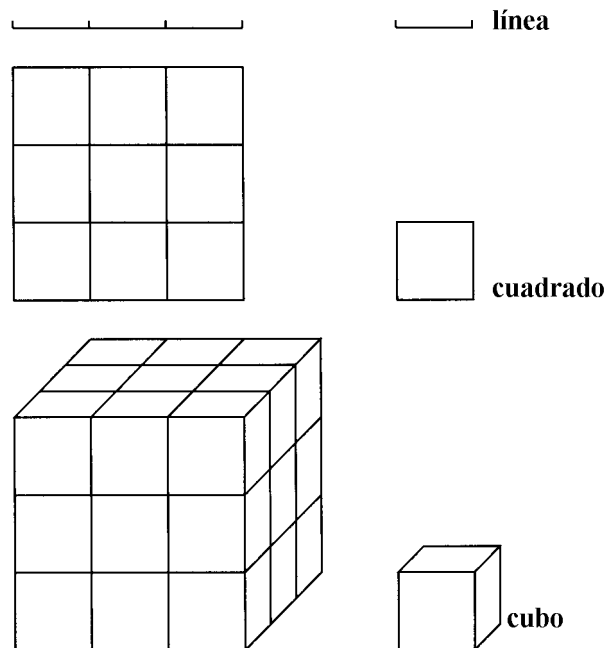


Figura 4.9: Autosimilaridad de la recta, el cuadrado y el cubo.

Otro de los fractales matemáticos más simple que se conoce es el denominado **juego de Cantor** [4.13], en la Figura 4.10 se muestra cómo se construye. El proceso se inicia con una línea recta (etapa 0 o iniciador). En una primera etapa (etapa 1 o generador) se divide la línea recta en tres partes iguales y el tramo central se elimina. En la siguiente etapa el proceso se repite con cada uno de los segmentos resultantes de la etapa anterior. Si este proceso se repite hasta el infinito se obtiene el juego de Cantor. La autosimilaridad se puede observar claramente cuando al ampliar en un factor de tres la parte enmarcada de la etapa 3 se obtiene exactamente la etapa 2. Dado que en cada iteración aumenta el número de segmentos en 2^k ,

donde k es el número de etapa, y cada segmento se reduce a $1/3$. A partir de la ecuación (4.15) podemos obtener que $D_F = \log 2 / \log 3 = 0.639$.

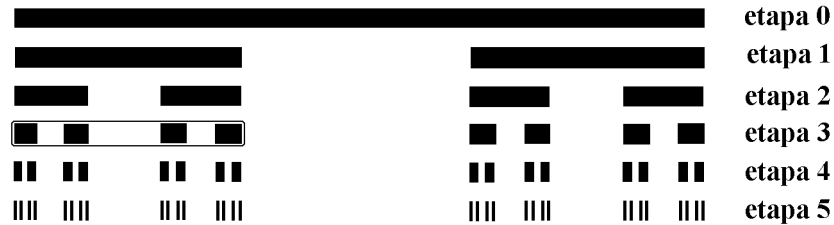


Figura 4.10: Juego de Cantor (las 5 primeras iteraciones).

Otro de los fractales clásicos es el denominado **apilamiento de Sierpinski** [4.13]. Su construcción se muestra en la Figura 4.11. Se parte de un iniciador, que consiste en un triángulo equilátero, al que en la primera etapa (generador) se le elimina un triángulo equilátero invertido, de lado la mitad del original, de la parte central. En la segunda etapa se repite el proceso en cada uno de los triángulos equiláteros resultantes de la etapa anterior. Si este proceso lo llevamos a cabo infinitas veces obtenemos el apilamiento de Sierpinski. Topológicamente este apilamiento es una curva, $D_T = 1$, mientras que $E = 2$. En cada etapa de construcción, el número de triángulos equiláteros aumenta según 3^k y estos dividen a la mitad su lado. Por tanto, su dimensión fractal según (4.15) será $\log 3 / \log 2 = 1.585$.

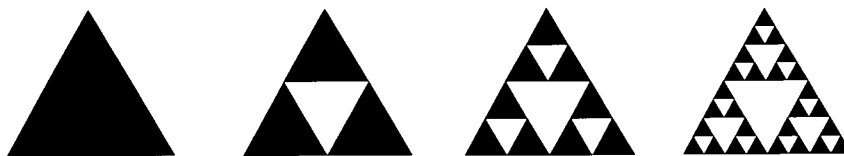


Figura 4.11: Apilamiento de *Sierpinski*. Iniciador, generador y dos etapas.

Los fractales naturales o *random* también poseen la propiedad de autosimilaridad en un determinado rango de escala. En la Figura 4.12 se muestra como las costas mostradas poseen la propiedad de autosimilaridad después de seis ampliaciones. La imagen de partida es **estadísticamente indistinguible** de la imagen obtenida después de 6 ampliaciones consecutivas [4.13].

En el caso de fractales naturales, el cálculo de la dimensión fractal resulta más laborioso. Si retomamos el contorno de la isla de Gran Bretaña, existe un procedimiento, denominado *box-counting*, para calcular su dimensión fractal que consiste en rellenar todo el

perímetro con cuadros de lado l (Figura 4.13), y luego contar el número de cuadros necesarios para cubrir todo el perímetro $n(l)$. A continuación se repite el mismo proceso pero variando el tamaño del lado del cuadro. A medida que disminuye su tamaño el número de cuadros necesarios aumenta. El valor de la dimensión fractal se determina mediante la siguiente relación:

$$D_F = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\log n(l)}{\log(1/l)}, \quad (4.16)$$

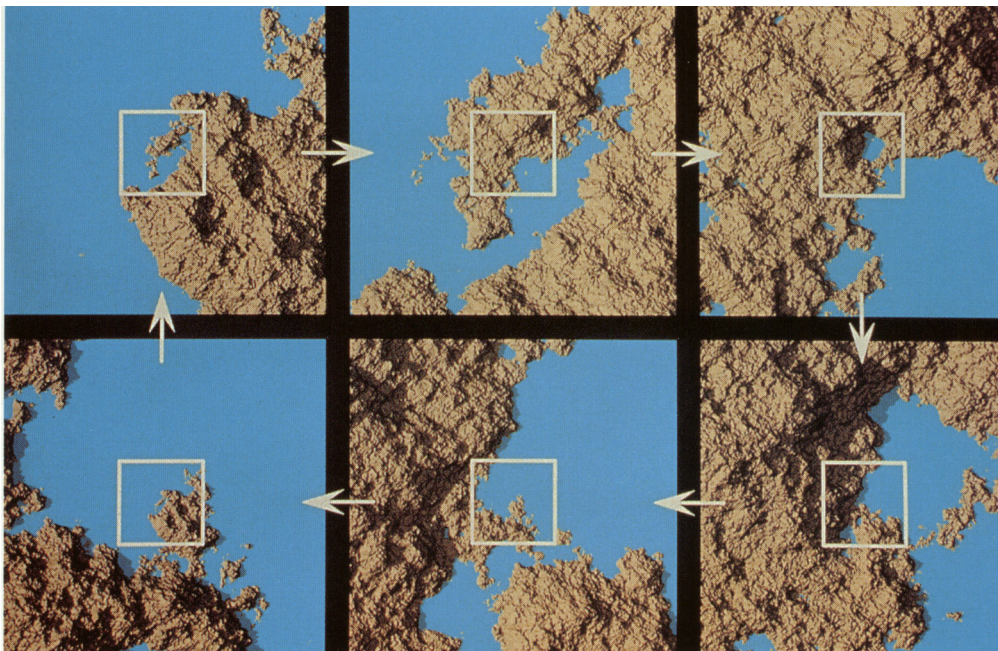


Figura 4.12: Costas autosimilares, después de seis ampliaciones se repite la imagen de partida.

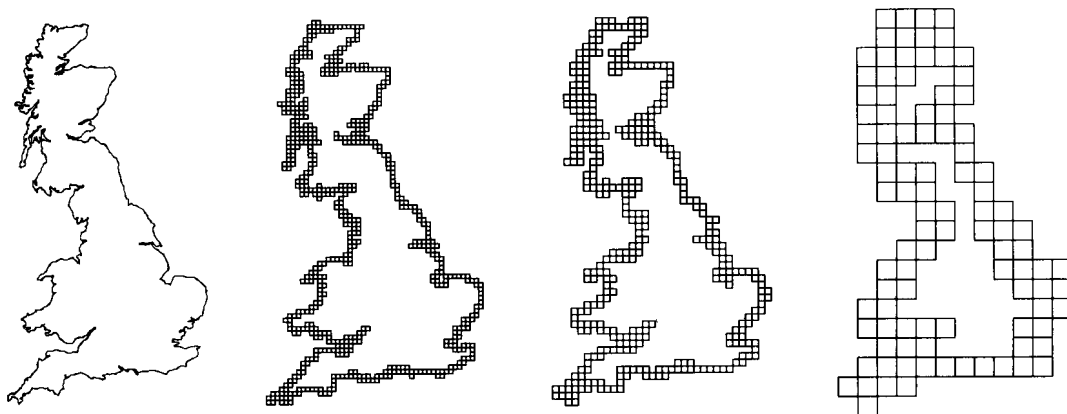


Figura 4.13: Método *box-counting* para la determinación de D de las costas de Gran Bretaña.

si se representa en doble escala logarítmica el número de cuadros $n(I)$ frente a $1/I$ para diferentes tamaños de cuadro se obtiene una línea recta de pendiente D_F (Figura 4.14).

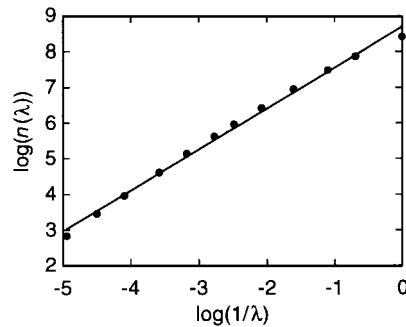


Figura 4.14: Determinación de D_F de las costas de Gran Bretaña por el método de *box-counting*.

Si aplicamos este método a la estructura microscópica de un sólido real se obtiene que la dimensión fractal viene dada por:

$$D_F = \frac{\log(n(r)/p)}{\log(r/r_o)}, \quad (4.17)$$

donde r_o es el radio de la molécula o átomo que compone el sólido, $n(r)$ es el número de moléculas o átomos existentes dentro de una circunferencia de radio r y p es el número de moléculas o átomos por unidad de longitud, área o volumen. Así, en el caso de objetos convencionales (Figura 4.15 (a)-(c)), se obtienen valores de D_F iguales a 1, 2 y 3. Pero en el caso de objetos con estructuras ramificadas, como por ejemplo estructuras poliméricas (Figura 4.15 (d)), se obtienen valores de D_F inferiores a los valores de E [4.12].

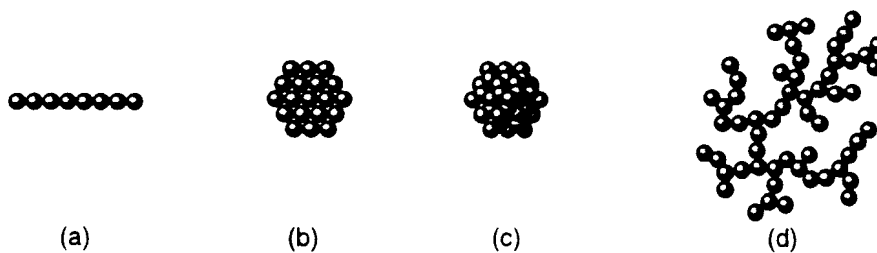


Figura 4.15: Empaquetamiento de esferas para producir: (a) una línea, (b) un disco, (c) una esfera, y (d) un objeto ramificado irregular bidimensional.

El número de moléculas o átomos, según (4.17), se puede expresar como:

$$n(r) = p \left(\frac{r}{r_o} \right)^{D_F}, \quad (4.18)$$

y el volumen como:

$$V(r) \propto r^E, \quad (4.19)$$

por tanto, la densidad del sólido viene dada por:

$$r(r) = \frac{n(r)}{V(r)} \propto pr_o^{-D_F} r^{D_F-E}, \quad (4.20)$$

así si $D_F < E$, la densidad del objeto disminuye a medida que aumenta el radio.

El concepto de fractalidad de un objeto se puede extender a la masa y porosidad del mismo. Si la masa escala con la superficie, el sistema se denomina **fractal de masa** (Figura 4.16 (a)); si los poros escalan con la superficie, el sistema se denomina **fractal de poro** (Figura 4.16 (b)); si sólo la superficie es fractal, el sistema se denomina **fractal de superficie** (Figura 4.16 (c)). Los fractales de poro se consideran fractales de masa negativa, donde se intercambian los sitios vacíos por ocupados [4.11].

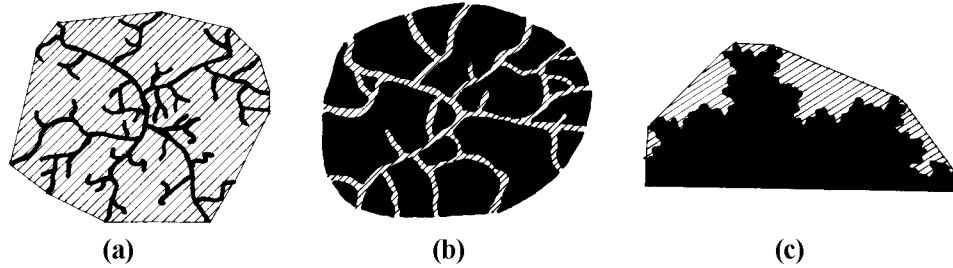


Figura 4.16: (a) Fractal de masa, (b) fractal de poro, y (c) fractal de superficie.

4.6 Relación entre Perímetro, Área y Volumen de Fractales Autosimilares

Un objeto euclidiano con un perímetro L y un área A cumple que:

$$L/A^{1/2} = k, \quad (4.21)$$

de manera similar, un objeto euclidiano con un área A y un volumen V cumple también la relación:

$$A^{1/2}/V^{1/3} = k', \quad (4.22)$$

donde k y k' son dos constantes que dependen de la forma del objeto y son independientes de la unidad de medida. Esto se puede verificar con el perímetro y el área de un círculo, y con el área y el volumen de una esfera. Sin embargo, para los objetos fractales la relación entre el

perímetro y el área sólo es independiente de la unidad de medida si el perímetro se eleva a $1/D$:

$$L^{1/D_F} / A^{1/2} = k, \quad (4.23)$$

en el caso del área y del volumen de objetos fractales ocurre exactamente lo mismo:

$$A^{1/D_F} / V^{1/3} = k'. \quad (4.24)$$

Este comportamiento de los objetos fractales es habitual en los organismos biológicos. La masa de un organismo y su demanda de nutrientes (oxígeno, agua, alimentos, etc.) generalmente es directamente proporcional al cubo de una de sus longitudes lineales. La toma de alimentos o la respiración requiere el intercambio de materia a través de membranas biológicas, dicho intercambio es proporcional al área de su superficie. Sin embargo, si el organismo y sus órganos cumplieran relaciones de escala euclidianas el flujo de nutrientes no sería el adecuado. Por tanto, es necesario el aumento de los límites activos, así los pulmones y vasos sanguíneos adoptan estructuras muy ramificadas de manera que la relación entre superficie activa y masa sea menor que en caso euclidiano.

4.7 Fractales Autoafines

Las transformaciones de escala que hemos descrito para los fractales autosimilares es isotrópica. Esto quiere decir que la transformación que hace indistinguible a una figura dada de su imagen escalada, requiere un factor de escalado único para las tres direcciones del espacio, o sea, isotrópico. Sin embargo es mucho más frecuente encontrarse con objetos que necesitan ser escalados mediante una transformación anisotrópica, o sea, con distintos factores según las direcciones (Figura 4.17), para provocar una imagen similar. Estos objetos se denominan fractales autoafines y un ejemplo típico es la trayectoria de un punto que se mueva al azar en un plano (movimiento browniano) [4.14].

[4.14] A.L. Barabási, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1995).

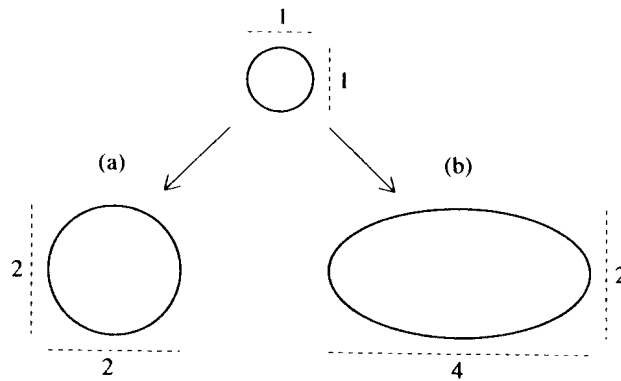


Figura 4.17: (a) Circunferencia escalada en los ejes x e y con un factor de 2 (escalado isotrópico). (b) Circunferencia escalada en el eje x por un factor de 4 y en el eje y por 2 (escalado anisotrópico). En el escalado isotrópico se obtiene de nuevo una circunferencia y en el escalado anisotrópico una elipse. Los objetos autosimilares no cambian de geometría cuando se les somete a un escalado isotrópico.

Un caso muy importante de aplicación del concepto de fractal autoafín es el de superficies rugosas. En este caso, a fin de escalar el sistema, es necesario recurrir a funciones autoafines del tipo:

$$h(x) \propto b^{-a} h(bx), \quad (4.25)$$

que se caracterizan por presentar valores únicos. En el caso de superficies rugosas, definimos la función $h(x)$ como la altura de cada punto y a es el llamado exponente autoafín o de rugosidad (en algunos textos también se emplea la notación H o χ), y da una medida cuantitativa de la rugosidad de la función $h(x)$. La ecuación anterior nos muestra, de forma general, que una función autoafín debe ser escalada de forma diferente en la dirección vertical y horizontal. Así, si transformamos a la variable x en bx , debemos transformar la función $h(x)$ en $b^{-a}h(bx)$ para obtener un objeto que se superponga al inicial.

Una característica importante de las funciones autoafines, y que surge como consecuencia de (4.25), es que la diferencia de altura $|h(x_1)-h(x_2)|$ entre dos puntos separados una distancia $|x_1-x_2|$ cumple la relación:

$$|h(x_1)-h(x_2)| \propto |x_1-x_2|^a. \quad (4.26)$$

El exponente de rugosidad a tiene varios significados además del ya mencionado. Por un lado, lo podemos interpretar como el cociente de logaritmos de factores de escala en la dirección vertical y horizontal necesarios para que el objeto escalado se superponga al de partida:

$$\mathbf{a} = \frac{\log b_2}{\log b_1}, \quad (4.27)$$

donde b_1 y b_2 representa el factor de escalado horizontal y vertical respectivamente. En el caso de $\mathbf{a} = 1$, el escalado es isotrópico y la función es autosimilar. Y por otro lado es posible asociar \mathbf{a} con un valor de dimensión fractal local D_F en el caso de funciones autoafines mediante la siguiente relación:

$$D_F = E - \mathbf{a}, \quad (4.28)$$

pero esta relación sólo es válida para longitudes de escala pequeñas.

El ejemplo más sencillo que puede mostrarse de función autoafín, y que además sirve de base para el estudio de muchos otros tipos de fractales, es el paseo al azar o *random walk* en una dimensión, cuya generalización nos llevará al conocido como movimiento browniano. En el paseo al azar monodimensional se parte de una posición inicial, $x = 0$, y se permite que una hipotética partícula se desplace al azar en cada unidad de tiempo un valor de ± 1 con respecto a la posición anterior y con la misma probabilidad. En la Figura 4.18 se muestra como evoluciona la posición de una partícula con el tiempo $x(t)$ durante un paseo al azar.

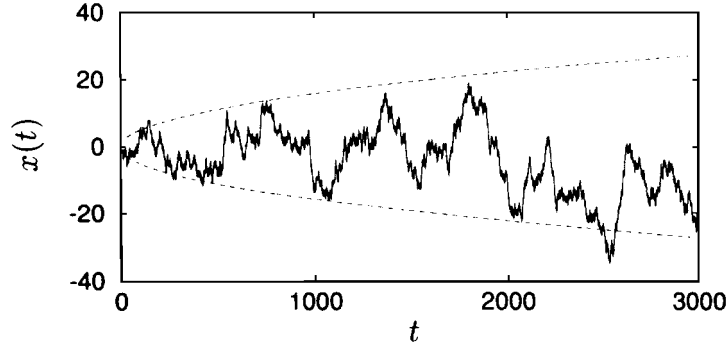


Figura 4.18: Trayectoria de un paseo al azar típico.

Estadísticamente podemos caracterizar el paseo al azar como una distribución de valor medio igual a cero, dado que la probabilidad de encontrar la partícula en $+x$ es igual que en $-x$, y con una desviación estándar:

$$\left\langle |x(t_2) - x(t_1)|^2 \right\rangle^{1/2} \propto |t_2 - t_1|^{1/2}. \quad (4.29)$$

Dado que la desviación estándar escala con el tiempo de la misma manera que la diferencia de altura, a partir de la ecuación (4.26) podemos obtener que para el caso del paseo

al azar $\alpha = 1/2$. También obtenemos que según (4.28), la dimensión fractal del paseo al azar es $D_F = 2 - \alpha = 1.5$.

En un capítulo posterior abordaremos con más detalle el estudio de fractales autoafines empleando la teoría del escalado dinámico [4.14].

4.8 Agregación Limitada por Difusión (DLA)

En la naturaleza podemos encontrar numerosas estructuras que pueden ser descritas en términos de geometría fractal. Así, la electrodeposición constituye uno de los campos donde se han obtenido mayor número de estructuras fractales. Los electrodepósitos, como ya hemos indicado, pueden poseer estructuras realmente complejas, y muchos de ellos poseen propiedades fractales. Sin embargo, sólo recientemente estas características han sido consideradas para describir estos depósitos.

Uno de los procesos de electrodeposición más citados en la bibliografía, que genera agregados fractales autosimilares es el obtenido en la electrodeposición de Zn. Para llevar a cabo esta electrodeposición se ha empleado un recipiente cilíndrico (Figura (4.19(a))), de unos 20 cm de diámetro y 10 cm de altura, donde se introduce una disolución acuosa de ZnSO_4 2 M y se cubre con una capa de unos pocos milímetros de etanoato de butilo. Como electrodos se emplean un ánodo de zinc metálico en forma de anillo y un alambre de cobre o grafito como cátodo, colocados en el centro del recipiente en contacto con la disolución acuosa. Aplicando un potencial de 5 V se obtiene un agregado ramificado como se muestra en la Figura (4.19(b)) [4.11].

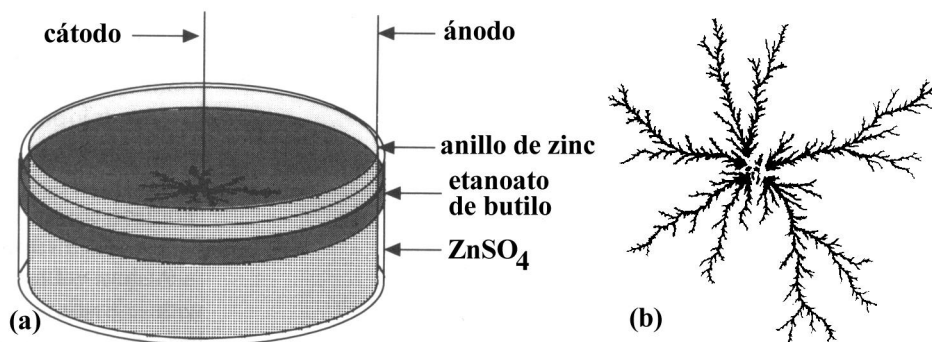


Figura 4.19: Electrodeposición de Zn. (a) Celda electrolítica y (b) Agregado fractal.

Para llegar a entender cómo se forman estos agregados fractales se han desarrollado una variedad de modelos de ordenador. Estos modelos han resultado muy útiles, ya que nos permiten interpretar los sistemas reales en términos de modelos muy simples. Quizás el que más repercusión ha tenido sea el introducido por Witten y Sander [4.15] en 1981 con el nombre de modelo de Agregación Limitada por Difusión o DLA (*Diffusion Limited Aggregation*). Este modelo ha sido aplicado en los procesos de electrodeposición, disolución, agregación de coloides, propagación de fracturas, solidificación, ruptura dieléctrica y mezcla de fluidos no miscibles.

El modelo DLA se basa en reglas muy sencillas derivadas del movimiento al azar (*random walk*) de una partícula en una red. En este caso consideraremos por simplicidad una red cuadrada. Se comienza colocando una partícula inicial o semilla en el centro de la red (Figura 4.20(a)). A continuación se lanza una partícula desde una posición al azar, cuya distancia desde la semilla es mayor que el radio máximo del agregado R_{max} , en este caso desde la circunferencia S_1 . Se permite que la partícula difunda sobre la red, mediante movimientos de paseo al azar, hasta que llegue a contactar con el agregado en crecimiento. Las partículas lanzadas que en su movimiento al azar se alejan del agregado superando una distancia determinada, en este caso la circunferencia S_2 , son descartadas, lanzando entonces otra partícula hacia el agregado desde S_1 . La Figura 4.20(b) es un ejemplo típico de las morfologías que se desarrollan mediante el modelo DLA en 2 dimensiones.

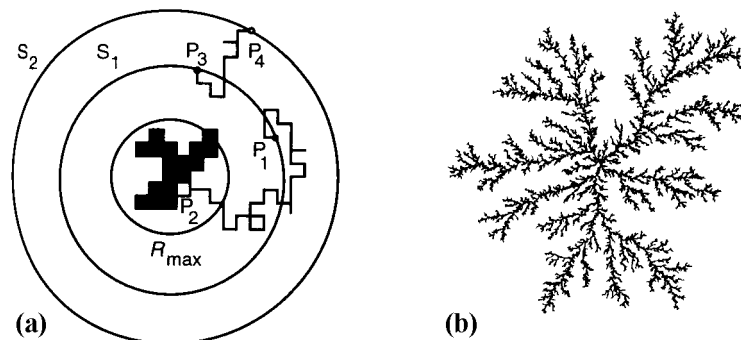


Figura 4.20: (a) Ilustración del crecimiento de un DLA sobre una red cuadrada. (b) Simulación del crecimiento de $5 \cdot 10^4$ partículas sobre una red hexagonal.

Se puede demostrar que para este tipo de agregados, la masa, M , y el radio, r , del círculo que la contiene evolucionan según $M \propto r^{D_F}$, en donde la dimensión fractal del

[4.15] T.A. Witten, L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, 47, 1400 (1981).

agregado es $D_F = 1.7$. Si el proceso de crecimiento ocurre en un espacio tridimensional, $D_F = 2.43$ [4.11].

El tipo de morfología que se muestra en la Figura 4.20(b) reproduce distintos tipos de agregados, todos ellos crecidos en presencia de campos laplacianos. El crecimiento de agregados tipo DLA depende de la difusión de partículas, fluido o calor, de acuerdo a la ecuación de Laplace ($\nabla^2 u = 0$), siendo la forma adoptada por la ecuación general de difusión $\partial u / \partial t = 0$, donde u es proporcional a la concentración, presión o calor. La difusión está dirigida por la existencia de un gradiente de alguna de estas propiedades.

La forma del agregado final depende del balance entre la anisotropía y la aleatoriedad de crecimiento (Figura 4.21). Así cuando el grado de desorden o aleatoriedad es bajo se obtienen depósitos homogéneos. Sin embargo, si el grado de desorden es elevado se obtienen depósitos ramificados. En caso de que exista un alto grado de desorden y además algún tipo de anisotropía se favorece el crecimiento dendrítico. Mientras que si el grado de anisotropía es bajo se obtienen depósitos fractales.

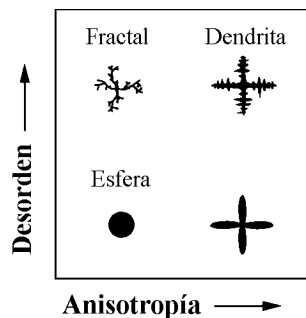


Figura 4.21: Esquema de cómo el balance anisotropía/desorden influye en la forma de un agregado.

Las dendritas se caracterizan por la existencia de una punta estable en lugar de puntas inestables (*tip splitting*) características de los agregados tipo DLA. A pesar de que la morfología de los depósitos dendríticos es muy diferente al del DLA, el valor de D_F es también 1.7. La anisotropía que genera el desarrollo de dendritas puede estar presente en el medio o bien en la probabilidad de agregación de las partículas al depósito en crecimiento.

En el modelo DLA podemos observar la anisotropía de la red sólo cuando la simulación ha avanzado lo suficiente (Figura 4.22(a)), aunque también podemos observarla mediante la reducción de la probabilidad de pegado al agregado en crecimiento, que en el modelo original es 1. Para ello, la partícula que se desplaza al azar debe contactar m veces con

la superficie del depósito antes de ser agregada en el lugar correspondiente a este último contacto. Esta técnica que se conoce como reducción de ruido (*noise reduction*) permite obtener agregados dendríticos de la forma que se muestra en la Figura 4.22(b) y (c).

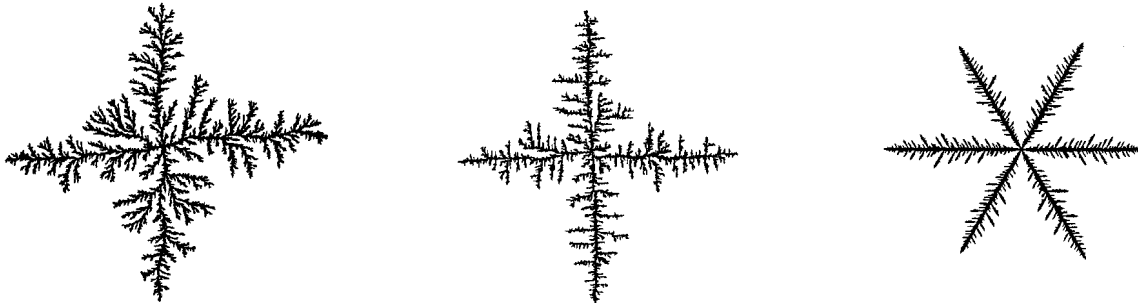


Figura 4.22: (a) Crecimiento dendrítico producido por una simulación de DLA en una red cuadrada de $3.82 \cdot 10^6$ partículas. (b) Simulación de DLA en una red cuadrada de $5 \cdot 10^4$ partículas y $m = 3$. (c) Simulación de DLA en una red hexagonal de 10^4 partículas y $m = 500$.

En el caso de crecimiento de depósitos metálicos, los resultados experimentales se han restringido en su mayoría, al estudio de depósitos en la escala desde algunos milímetros al centímetro. Recientemente, con el desarrollo de las nanoscopías, se han comenzado a observar depósitos metálicos ramificados en la escala del nanómetro. Así, se han observado crecimientos bidimensionales ramificados en el caso de depósitos de Au sobre Ru [4.16], aleaciones de Co-Ag sobre Ru [4.17] y Ag sobre Pt(111) [4.18] en ultra alto vacío. En el primer caso, los depósitos ramificados pueden describirse como DLA mientras que en los restantes los depósitos presentan una estructura dendrítica. Sin embargo, hasta la fecha, no se habían descrito electrodepositos con características fractales DLA o dendríticos en la escala del nanómetro. En el siguiente capítulo se mostrará como los electrodepositos de Au sobre HOPG, en determinadas condiciones experimentales, desarrollan estructuras dendríticas en la escala del nanómetro.

[4.16] R.Q. Hwang, J. Schroder, G. Gunther, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 3279 (1991).

[4.17] R.Q. Hwang, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 4757 (1996).

[4.18] H. Brune, H. Röder, C. Boragno, K. Kem, *Phys. Rev. B*, 49, 2997 (1994).

5 Electrodeposición de Au sobre HOPG

5.1 Introducción

El crecimiento de una fase sólida sobre un sustrato, ha sido un campo que ha suscitado un enorme interés en la comunidad científica desde hace muchos años. Recientemente, este interés ha sido renovado, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, gracias al surgimiento de técnicas de análisis tan importantes como la microscopía de barrido de sonda o SPM (*Scanning Probe Microscopy*). Los estudios hechos en este campo, tratan de explicar el por qué la superficie de los depósitos son estables o inestables, por qué unos depósitos tienen un alto grado de irregularidad a diferentes escalas, o tratan de proporcionar una vía adecuada para caracterizarlos [5.1]. Estas cuestiones son de una importancia básica para poder llegar a entender un elevado número de fenómenos, tales como la cristalización, la electrocristalización, el crecimiento de colonias de bacterias, y el desarrollo de nuevos materiales [5.2].

Este crecimiento de una fase sólida puede tener lugar bajo dos situaciones extremas: cerca o lejos de las condiciones de equilibrio. En el primer caso, como ya se ha indicado, los modelos de crecimiento clásicos proporcionan un medio adecuado para describir la cinética de crecimiento [5.3, 5.4, 5.5], mientras que en el segundo de los casos, es necesario el empleo de la Termodinámica de no equilibrio y la Física Estadística.

Actualmente, los procesos de crecimiento lejos del equilibrio, permanecen sin ser entendidos plenamente, y su tratamiento teórico posee deficiencias considerables. El caso del crecimiento epitaxial de una fase sólida sobre un sustrato cristalino, lejos del equilibrio, es un proceso complejo en el que se pueden distinguir las siguientes etapas: formación inicial de núcleos, crecimiento bidimensional (2D) o tridimensional (3D) de estos núcleos, y finalmente,

[5.1] A.L. Barabási, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1995) y todas sus referencias.

[5.2] F. Family, T. Vicsek, Eds., *Dynamics of Fractal Surfaces*, World Scientific, Singapore (1991). F. Family, *Physica A*, 168, 561 (1990).

[5.3] F. C. Frank; J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A*, 198, 205 (1949).

[5.4] J. N. Stranski; L. Krastanov, *Ber. Akad. Wiss. Wien*, 146, 797 (1938).

[5.5] M. Volmer; A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, 119, 277 (1926).

solapamiento de los núcleos cubriendo toda la superficie del sustrato [5.1]. La primera y segunda etapa dan lugar a una superficie constituida por núcleos o islas de la nueva fase sólida y zonas del sustrato sin recubrir. Bajo ciertas condiciones experimentales, las islas pueden ser descritas como objetos fractales [5.6]. La forma de estas islas está determinada por la cinética y el mecanismo del proceso de crecimiento.

Las etapas iniciales del crecimiento de islas han sido descritas por diferentes modelos de crecimiento, en particular, por el modelo de deposición, difusión y agregación (DDA) [5.1]. En este modelo, las partículas depositadas sobre el sustrato son incorporadas en los bordes de las islas, y las depositadas sobre las islas difunden hasta ser también incorporadas en los bordes de las islas. Los agregados resultantes de este modelo consisten en islas 2D, cuya forma se aproxima a la esperada para la Agregación Limitada por Difusión (DLA) [5.6], dendritas [5.7], o modelos de agregación radial (*dense radial aggregation*), dependiendo de ligeras diferencias en las características de la difusión superficial de las partículas depositadas. A pesar de que el modelo DDA fue desarrollado como un modelo de crecimiento epitaxial, los sistemas experimentales heteroepitaxiales generan islas comparables. De hecho, se observa el crecimiento de islas cuasi-bidimensionales del tipo DLA cuando se deposita en fase vapor Au sobre Ru(0001) a 298 K [5.8]. También se observa el crecimiento de islas dendríticas de Ag sobre Pt(111) durante la deposición en fase vapor a 130 K [5.7], al igual que ocurre cuando se deposita Pt sobre Pt(111) a 200 K [5.9], respectivamente. La estabilidad de las puntas, en el crecimiento de dendritas, ha sido atribuida a la difusión anisotrópica en esquina de los adátomos. Otro hecho singular lo podemos observar durante la deposición de Cu en fase vapor sobre Ni(100) en el rango 250-370 K, una transición en el modo de crecimiento desde una morfología compacta a una ramificada, hecho que ha sido atribuido a la relajación de tensiones [5.10].

La electrodeposición de metales a partir de disoluciones electrolíticas constituye otra vía experimental adecuada, al igual que la deposición en fase vapor, para entender el papel que juegan los efectos locales y no locales en los procesos de crecimiento, concretamente en

[5.6] D. Avnir, Ed., *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, John Wiley and Sons, New York (1990).

[5.7] H. Brune, H. Röder, K. Bromann, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Surface Science*, 349, L115 (1996).

[5.8] R.Q. Hwang, J. Schroder, G. Gunther, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 3279 (1991).

[5.9] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 2366 (1996).

[5.10] B. Mueller, L. Nedelman, B. Fischer, H. Brune, J. Barth, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 2645 (1998).

la morfología de los depósitos [5.11]. Así, controlando el potencial aplicado al electrodo durante la electrodeposición, es posible obtener superficies en condiciones cerca o lejos del equilibrio. Además, podemos determinar si los procesos de crecimiento están gobernados por efectos locales o no locales, o bien, si se obtienen depósitos compactos autoafines o fractales autosimilares [5.12]. Sin embargo, el crecimiento de estructuras complejas parece indicar que en muchos casos ambos efectos contribuyen de manera no uniforme durante el crecimiento [5.13].

A pesar de los avances hechos en los últimos años en el desarrollo de modelos de crecimiento, la aplicación de estos modelos a sistemas reales está limitada, dada la amplia variedad de morfologías que se pueden obtener con sólo variar unas pocas condiciones experimentales. Incluso durante el crecimiento pueden tener lugar varias transiciones de morfología. Se han dado varias explicaciones a estas transiciones, pero todavía son insuficientes para poder explicar muchos de los datos experimentales que se encuentran en la bibliografía. De hecho, cuando se observan las etapas iniciales de la electrodeposición de Ag sobre Pt mediante el microscopio de barrido electrónico en la escala micrométrica [5.14, 5.15], se observa que el crecimiento de dendritas tiene lugar en los límites de los cristales crecidos previamente sobre la superficie del sustrato. Este cambio en el modo de crecimiento en la escala micrométrica no resulta extraño, ya que se ha observado también durante la electrodeposición de metales sobre varios sustratos en medio ácido [5.16, 5.17]. Además, recientemente también se ha podido observar la transición de morfología entre dendritas y estructuras ramificadas más compactas [5.18].

El caso particular de la electrodeposición de Au sobre HOPG, constituye un inmejorable campo de pruebas para el estudio del crecimiento de agregados fractales. Los

[5.11] A. Iwamoto; T. Yoshinobu; A. Iwasaki, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 4025 (1994).

[5.12] G. Kahanda, P.Z. Wong, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 3741 (1992).

[5.13] L. Vázquez; R. C. Salvarezza,; P. Herrasti; P. Ocón; J. M. Vara; A. J..Arvia, *Phys. Rev.*, B 52, 2032 (1995).

[5.14] A. Hernández Creus, P. Carro, S. González, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Electrochem. Soc.*, 139, 1064 (1992).

[5.15] P. Schilardi, S. L. Marchiano, R. C. Salvarezza, A. J..Arvia, Enviado.

[5.16] C. H. Chen, S. Vesecky, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 451 (1992); T. Hachiya, K. Itaya, *Ultramicroscopy*, 42-44, 445 (1992).

[5.17] N. Ikemiya, N. Miyaoka, S. Hara, *Surf. Sci.*, 327, 261 (1995); N. Ikemiya, K. Yamada, S. Hara, *Surf. Sci.*, 348, 253 (1996).

[5.18] Mu Wang, Nai-ben Ming, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 113 (1993).

estudios de Microscopía de Transición Electrónica (TEM) y la difracción de rayos X para el Au depositado en fase vapor sobre C(0001) lejos del equilibrio [5.19, 5.20], muestran la existencia de un crecimiento pseudomorfológico seguido por el desarrollo de un crecimiento epitaxial de islas ramificadas. En este caso, se ha observado que a medida que aumenta la temperatura del sustrato, se produce un cambio en el modo de crecimiento desde islas ramificadas a compactas. Este cambio de la morfología se ha relacionado con un aumento de la difusión superficial en los bordes de los cristales [5.1, 5.7]. La forma de equilibrio de los cristales de Au sobre C(0001) sólo ha sido observada después de un *annealing* de 70 horas a 1273 K [5.21], siendo los modelos de crecimiento termodinámicos clásicos inaplicables en este caso [5.22].

El estudio del crecimiento de superficies de Au mediante STM ha sido afrontado por muchos autores. Los estudios, tanto *ex situ* como *in situ*, arrojan resultados que pueden ser interpretados en función de la movilidad superficial de los adátomos. En los estudios *ex situ* [5.23, 5.24, 5.25, 5.26], se analizan muestras corrugadas en diferentes medios. En los estudios *in situ* [5.27, 5.28, 5.29, 5.30, 5.31], se ha observado especialmente la movilidad de escalones de la superficie en función de diversas rutinas de potencial y de la presencia de iones Cl⁻.

-
- [5.19] T. P. Darby, C. M. Wayman, *J. Cryst. Growth.*, 28, 41 (1975); T. P. Darby, C. M. Wayman, *J. Cryst. Growth.*, 28, 53 (1975).
- [5.20] R. Nishitani, A. Kasuya, S. Kubota, Y. Nishina, *J. Vac. Sci. Technol.*, B9, 806 (1991).
- [5.21] J. C. Heyraud, J. J. Metois, *J. Cryst. Growth*, 50, 571 (1980).
- [5.22] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH: Weinheim, 1996.
- [5.23] J. Gómez, L. Vázquez, A. M. Baró, C. Alonso, E. González, J. González Velasco, A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.*, 240, 77 (1988).
- [5.24] L. Vázquez, A. Bartolome, A.M. Baró, C. Alonso, R.C. Salvarezza, A.J. Arvía, *Surface Science*, 215, 171 (1989).
- [5.25] C. Alonso, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, A.J. Arvía, L. Vázquez, A. Bartolome, A.M. Baró, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2161 (1990).
- [5.26] M.M. Gómez, L. Vázquez, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.*, 317, 125 (1991).
- [5.27] C.M. Vitus, A.J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1291 (1994).
- [5.28] J. Wiechers, T. Twomey, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, 248, 451 (1988).
- [5.29] R.J. Nichols, O.M. Magnussen, J. Hotlos, T. Twomey, R.J. Behm, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 290, 21 (1990).
- [5.30] D.J. Trevor, C.E.D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 929 (1989).
- [5.31] H. Honbo, S. Sugawara, K. Itaya, *Anal. Chem.*, 62, 2424 (1990).

En este capítulo, se describen los estudios de STM del crecimiento por vía electroquímica de agregados de Au sobre HOPG, realizados durante el desarrollo experimental de esta tesis doctoral. Estos estudios han abarcado tres grandes áreas en relación a la electrodeposición de Au sobre C(0001); la influencia del potencial en dicho crecimiento, el efecto de determinados aditivos, y el comportamiento del crecimiento a diferentes temperaturas [5.32].

Se ha encontrado que bajo ciertas condiciones experimentales, la electrodeposición de Au sobre C(0001) a partir de disoluciones acuosas ácidas a 298 K, inicialmente origina islas de Au(111) tridimensionales, seguidas de un ramificado dendrítico cuasi-bidimensional. Lo que ha supuesto, según nuestro conocimiento, la primera evidencia de formación de islas dendríticas cuasi-bidimensionales de tamaño nanométrico por vía electroquímica. En este caso, el proceso de electrodeposición está controlado por el transporte de masa desde la disolución y tiene lugar en la ventana de potencial (E), correspondiente a la parte negativa con respecto al potencial de carga cero (E_{pzc}) del Au(111) en la disolución. El origen del modo de crecimiento dendrítico, ha sido relacionado con la existencia de barreras de energía en los límites de los escalones y en la difusión anisotrópica en esquina de los adátomos de Au [5.7, 5.9]. Los datos cinéticos permiten concluir que la difusión superficial de adátomos de Au juega un papel clave en la etapa determinante de velocidad en el crecimiento dendrítico. La energía de activación para la difusión superficial de adátomos de Au sobre Au se ha podido determinar a partir de la dependencia del flujo y la temperatura sobre la densidad de islas de Au. Se ha estudiado la influencia de la adición de pequeñas cantidades de aditivos en la morfología de las islas de Au dendríticas, mostrando los resultados que dicha adición puede aumentar o eliminar el ramificado de las islas. También se han desarrollado simulaciones Monte Carlo que permiten entender de manera más clara cómo tiene lugar el proceso de crecimiento.

[5.32] H. Martín, P. Carro, A. Creus Hernández, S. González, R. C. Salvarezza, A. J. Arvía, *Langmuir*, 13, 110 (1997), *J. Phys. Chem. B*, 103, 3900 (1999), *Langmuir*, 16, 2915 (2000).

5.2 Aspectos Experimentales

5.2.1 Reactivos y Disoluciones

Las disoluciones de AuCl_4^- se prepararon a partir de un alambre de Au de 99.99% de pureza (24 quilates). Para ello se disolvió el alambre en una pequeña cantidad de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3), siendo el HNO_3 60% de riqueza y densidad 1.38 g cm^{-3} , y el HCl 35% de riqueza y densidad 1.18 g cm^{-3} , ambos de la casa comercial *Panreac* y de calidad purísimo. Luego, la disolución resultante se llevó a casi sequedad para finalmente disolver el residuo amarillo obtenido en el menor volumen posible de HCl concentrado [5.33]. La concentración total de Au de la disolución se estimó por Espectroscopía de Absorción Atómica, resultando ser 0.132 M. La concentración de cloruro libre en las disoluciones preparadas se determinó mediante valoración potenciométrica con AgNO_3 .

Como electrolito de fondo se empleó una disolución $0.5 \text{ M NaClO}_4 + 10^{-2} \text{ M HClO}_4$, preparada a partir de la sal de NaClO_4 (99% mínimo de riqueza) y del HClO_4 (70-72% de riqueza y densidad 1.67 g cm^{-3}), ambos de la casa comercial *Merck* y de calidad p.a.

El agua empleada para preparar las disoluciones se obtuvo de un sistema de doble purificación de la casa comercial *Millipore*. En el primer proceso, el agua proveniente de la red pasa a través del sistema *Milli-Ro 6 Plus*, purificándose mediante un proceso de ósmosis inversa en combinación con un proceso de filtración y adsorción carbónica. Este pretratamiento elimina un alto porcentaje de contaminantes del agua de la red. A continuación, el agua resultante pasa por un segundo sistema de purificación denominado *Milli-Q Plus*, con el que se obtiene agua ultrapura. La recirculación automática del agua dentro del sistema dificulta el crecimiento de bacterias y mantiene la calidad del agua. El último filtro, *Millipak 40*, con un tamaño de poro de $0.22 \mu\text{m}$, asegura una filtración de partículas y bacterias. Un medidor de resistividad establece la pureza del agua, obteniéndose así, un agua de una resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

Todo el material de vidrio se sometió previamente a la acción del KMnO_4 en medio básico, durante 10-15 minutos, y luego se eliminaron los restos de KMnO_4 mediante una disolución de H_2O_2 acidulada con H_2SO_4 .

[5.33] J. Salanze, *Traité de Galvanoplastie*, p. 371

5.2.2 Celdas y Electroodos

En las experiencias llevadas a cabo se empleó una celda convencional de la casa comercial *Metrohm* EA 876, provista de doble pared (para la termostatación), una tapa de PVC con cierre hermético, la cual posee orificios normalizados en los que se disponen los electrodos (trabajo, contraelectrodo y referencia), y el tubo de entrada y salida del gas inerte.

La botella de Argón se comunica con la celda a través de un sistema de purificación adicional del gas inerte, constituido por una trampa de mercurio (evita cualquier posible accidente), un compartimento de trozos de cobre que se calientan mediante un hornillo hasta una temperatura de 400°C para eliminar trazas, oxígeno y un barboteador de H₂SO₄ concentrado que elimina restos de materia orgánica y agua.

Para eliminar el oxígeno disuelto se hizo barbotear, antes de cada experiencia, durante 30 minutos, Argón N-50 del 99.96% de pureza de la casa comercial *Oxican*.

En todas las experiencias, la temperatura de la celda se termostata a una temperatura $T \pm 0.1$ K, mediante un termostato-criostato de la casa comercial *Heto Modelo CB11e*.

En cuanto a los electrodos, se emplearon los siguientes:

- Electrodo de trabajo: lámina rectangular de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) o C(0001) de la casa comercial *Advanced Ceramics Corporation*. Su área aparente sumergida fue de 0.5 cm², y el contacto eléctrico se estableció mediante una pinza metálica, protegida con teflón para evitar la humedad desde la disolución. El electrodo, antes de cada experiencia, se exfolió por las dos caras superficiales del grafito mediante cinta adhesiva. El área sumergida en la disolución se determinó mediante un catetómetro.
- Electrodo de referencia: electrodo de calomelano saturado de KCl de la casa comercial *Ingold*, aislado de la disolución mediante una camisa de vidrio para evitar la posible contaminación de la disolución con Cl⁻. El valor de potencial de referencia del electrodo a cada temperatura T se calculó mediante la siguiente ecuación [5.34]:

$$E = 0.2412 - 6.6110^{-4}(T - 298) - 1.7510^{-6}(T - 298)^2.$$

(Todos los potenciales que aparecen en el texto están referidos a la escala del SCE)

- Contraelectrodo: se empleó un anillo de Pt policristalino aislado de la disolución también con una camisa de vidrio.

[5.34] G. J. Hill, J. G. Ives, *Reference Electrodes*, D. G. Ives, G. Janz, Eds.; Academic Press: New York, p. 127 (1961).

5.2.3 Instrumentación Electroquímica

Para llevar a cabo la electrodeposición de los agregados de Au, de las medidas de voltamperometría cíclica (curvas $j-E$) y de cronoamperometría (curvas $j-t$), se empleó el siguiente equipo electroquímico:

Potenciostato

Potenciostato-galvanostato de la casa comercial *EG&G PARC Modelo 173*. Posee un voltímetro-amperímetro y un interruptor que permite la conexión a la celda exterior o a una celda falsa. Las conexiones al electrodo de trabajo y al contraelectrodo se hacen directamente a la celda, mientras que la conexión al electrodo de referencia se realiza mediante un estabilizador de la casa comercial *EG&G PARC Modelo 178 electrometer*. El potenciostato incorpora un culombímetro *Coulometer Modelo 179*, también de la casa comercial *EG&G PARC*. Permite un rango de sensibilidades desde 1 μA hasta 1 A.

Programador-Generador de Señales

Se empleó un programador-generador de señales *UNIVERSAL PROGRAMER* de la casa comercial *EG&G PARC Modelo 175*. Este se acopla al potenciostato y posee un selector de potenciales, así como la posibilidad de elegir entre un barrido o un pulso de potencial. Los niveles de potencial se pueden seleccionar entre ± 11 V de forma continua, pudiendo realizar el barrido en sentido positivo o negativo. El tiempo de pulso se puede seleccionar entre 0.1 ms y 1000 s, y la velocidad de barrido entre 1 mV/s y 1000 V/s.

Multímetro Externo

Para controlar el potencial aplicado a la celda, se utilizó un multímetro externo *TRMS Digital Multimeter* de la casa comercial *Keithley Modelo 179*.

Registrador XYt

Se empleó un registrador *XYt Recorder* de la casa comercial *PHILIPS Modelo PM8271*. El registrador posee en los canales *X* e *Y* un rango de escala que va desde 0.04 mV/cm a 2 V/cm, mientras en la base de tiempo va desde 3600 s/cm a 0.5 s/cm.

5.2.4 Electrodepósitos

Los electrodepósitos se obtuvieron aplicando un pulso de potencial al electrodo de trabajo, desde un valor de 1.20 V, valor al que el sustrato no experimenta electrodeposición de Au, hasta un valor de potencial comprendido en el rango $-0.13 \text{ V} \leq E \leq 0.50 \text{ V}$. Los tiempos

de electrodeposición estuvieron en el rango de $1 \text{ s} \leq t \leq 302 \text{ s}$, lo que implicó densidades de cargas comprendidas entre $0.6 \text{ mC cm}^{-2} \leq q \leq 20 \text{ mC cm}^{-2}$ (la densidad de carga se estimó mediante el coulombímetro digital).

La composición de la disolución de trabajo utilizada fue $c_{\text{Au}} \text{ M AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + c_{\text{ad}} \text{ M Aditivo} + 0.5 \text{ M NaClO}_4 + 10^{-2} \text{ M HClO}_4 + 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ M NaCl}$, donde c_{Au} estuvo comprendida en el rango $5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \leq c_{\text{Au}} \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Para estudiar la influencia de algunos aditivos en la electrodeposición se añadió una concentración c_{ad} de Aditivo a la disolución de trabajo, siendo Aditivo $\equiv \{\text{NaCl o ácido cítrico}\}$, y estando c_{ad} en el rango $0 \text{ M} \leq c_{\text{ad}} \leq 10^{-2} \text{ M}$. La temperatura a la que se realizaron los electrodepósitos se mantuvo constante en el rango $275 \text{ K} \leq T \leq 313 \text{ K}$.

Una vez obtenido el depósito, el electrodo de trabajo se extrae de la celda y se sumerge repetidas veces en agua *Milli-Q* con mucho cuidado para evitar el desprendimiento del depósito, eliminando así los posibles restos de sales. Luego se seca concienzudamente mediante un suave flujo de Argón durante varios minutos. Finalmente, se traslada el electrodo al portamuestras del STM y se obtienen imágenes de su superficie.

Para comprobar que los electrodepósitos de Au no se alteran durante la manipulación, se comparó la carga depositada con la carga disuelta anódicamente (*stripping*) en una disolución del electrolito de fondo, después de haber obtenido imágenes STM de su superficie. En todos los casos la carga recuperada fue de aproximadamente el 100%.

5.2.5 STM

Las imágenes STM se obtuvieron mediante un STM NanoScope II E (*Digital Instruments*, Santa Barbara, CA) con puntas de Pt-Ir para trabajar al aire. Las imágenes STM *ex situ* fueron tomadas a $I_t = 0.5 \text{ nA}$, $E_{\text{bias}} = 0.20 \text{ V}$, y con velocidades de barrido del orden de 0.5 Hz . Estas condiciones permitieron que la punta del STM no alterase los núcleos de Au sobre el sustrato. Las imágenes STM *in situ*, en el estudio de la adsorción de ácido cítrico sobre Au, se obtuvieron a potencial controlado, empleando un sustrato de Au(111) como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Pd/H₂ y un contraelectrodo de Au de área grande colocados en la celda electroquímica del NanoScope II. Las puntas de Pt-Ir en este caso se recubrieron con Apiexon para evitar las posibles corrientes faradaicas.

5.3 Estudio del Sustrato

5.3.1 Características Generales

El grafito altamente orientado o HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) se prepara a partir de la descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos sobre una superficie puesta a una temperatura superior a 1200 °C (hasta 3800 °C), a la vez que es sometida a presiones muy altas [5.35]. La empresa *Union Carbide* de EE.UU., desarrolló este procedimiento y la propia compañía distribuye el producto. El HOPG se ha empleado hasta ahora principalmente como red de difracción de rayos X, y recientemente ha recobrado su interés dada su aplicación en SPM. Hoy en día, se emplea tanto como patrón de calibración de SPM, como sustrato para el estudio de innumerable procesos (deposición, disolución, adsorción, etc.). Entre sus ventajas debemos mencionar la presencia en su superficie de amplias terrazas cristalinas C(0001), separadas por escalones atómicos en la mayoría de los casos, donde es posible obtener resolución atómica de manera simple. Otra ventaja muy interesante, es la facilidad con la que permite la obtención de una superficie limpia. La exfoliación de sus capas superficiales mediante una cinta adhesiva es suficiente para obtener una superficie apta para llevar a cabo la mayoría de estudios, incluso a escala atómica. Por otro lado, desde el punto de vista químico, debemos señalar que el HOPG es un material relativamente inerte, lo que resulta en algunos casos un inconveniente, especialmente si se desea estudiar la adsorción sobre este sustrato, ya que no favorece la adherencia de muchos compuestos a su superficie [5.36].

A escala atómica, el HOPG consiste en capas de átomos de C ordenadas en una red hexagonal del tipo panal de abejas (Figura 5.1), con las capas intercaladas entre sí en una disposición ABAB y desplazadas una con respecto a otra una distancia horizontal igual a una distancia interatómica [5.37]. Esto da lugar a que en los hexágonos formados por seis átomos de C, sólo tres de ellos tienen átomos vecinos colocados directamente encima y debajo con las dos capas más próximas, mientras que los tres átomos restantes del hexágono, estarán colocados en el centro de los mismos en las capas superior e inferior. En la Figura 5.1 se

[5.35] R. L. McCreery, *Carbon Electrodes: Structural effects on Electron Transfer Kinetics*, Electroanalytical Chemistry, 17, 221, A. J. Bard Editor, Marcel Decker, New York (1994).

[5.36] F. Terán, *Tesis Doctoral*, Universidad de La Plata (Argentina) (1998).

[5.37] R. Wiesendanger, D. Anselmetti, *Scanning Tunneling Microscopy I*, Editores: H. J. Guntherodt, R. Wiesendanger, Springer-Verlag (1994).

muestra la disposición de las capas de átomos de carbono del HOPG, donde se observan los tres átomos del hexágono que poseen vecinos directamente en la capa superior e inferior (color azul), y los otros tres átomos que no poseen directamente vecinos en la capa superior e inferior, sino que se proyectan en el centro de los hexágonos. La separación entre capas atómicas es de 0.335 nm y la constante de red en la dirección vertical es por tanto de 0.670 nm.

La red atómica bidimensional dentro de cada capa consiste en un hexágono de seis átomos de C tipo panal de abejas y con una distancia 0.142 nm entre los vecinos más próximos, pero ésta no constituye una red de Bravais [5.38], ya que la verdadera red de Bravais corresponde a una red hexagonal centrada, con tres átomos por celda unidad formando la base, y con cada punto de la red de Bravais separado por 0.246 nm ($=\sqrt{3} \cdot 0.142$ nm) de sus vecinos más próximos.

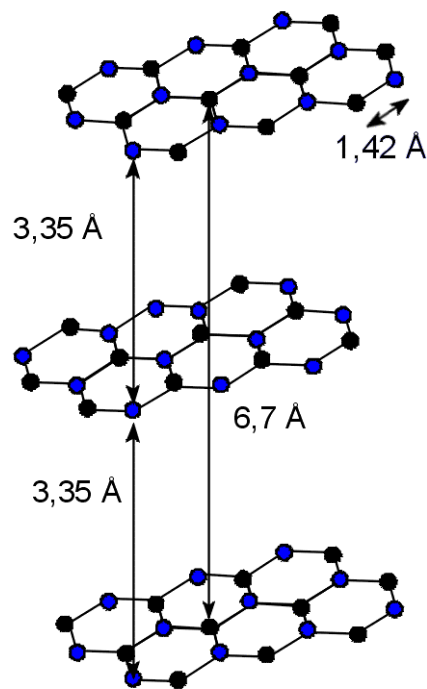


Figura 5.1: Estructura del HOPG. Los átomos de capas alternas están directamente uno debajo del otro.

Las capas de átomos se mantienen unidas entre sí por fuerzas débiles van der Waals, razón por la que el HOPG se puede exfoliar con cierta facilidad. También esta es la causa por la que existe una gran anisotropía en el módulo de Young, el cual toma un valor de $0.3 \cdot 10^5$ MPa a lo largo del eje z, y $10.3 \cdot 10^5$ MPa a lo largo del plano basal. Esto hace que el HOPG

[5.38] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders Co., International Edition (1976).

sea más fácil de deformar verticalmente que horizontalmente. Por ello, el grafito no es un buen patrón de calibración vertical por ser este un material blando y existir, por lo tanto, la posibilidad de una deformación vertical local causada por la interacción con la punta. También esta anisotropía se manifiesta en las propiedades eléctricas y térmicas, lo cual está íntimamente relacionado con la estructura electrónica del material. En el HOPG, el C tiene cuatro electrones de valencia, tres de los cuales forman enlaces σ con los átomos vecinos en el plano, lo que implica un estado de hibridación sp^2 . El cuarto electrón está vinculado con sus vecinos formando un enlace π , el cual proporciona la conductividad eléctrica al grafito. La resistividad a lo largo del plano es sólo de $\rho = 4.1 \cdot 10^{-5} \Omega m$, valor similar al de conductores metálicos como el Pt y Pd, mientras que a lo largo del eje vertical es unos cuatro órdenes de magnitud mayor. Según la teoría de bandas, el HOPG es un semimetal, teniendo las bandas de valencia y conducción un solapamiento de 0.04 eV. Su baja reactividad química se debe a que los cuatro electrones de valencia intervienen en enlaces σ y π . Desde el punto de vista de su afinidad por el agua, el HOPG es hidrofóbico y una gota de agua forma un ángulo de contacto de aproximadamente 86° con su superficie.

5.3.2 Caracterización Electroquímica

La baja reactividad de este sustrato es una constante que se manifiesta en todos sus aspectos. Desde el punto de vista electroquímico, esta baja reactividad queda reflejada en el ciclo voltamograma de HOPG de la Figura 5.2, registrado a 0.02 Vs^{-1} entre $E = 1.2 \text{ V}$ y $E = -0.1 \text{ V}$ en una disolución equivalente a la de trabajo pero en ausencia de AuCl_4^- (electrolito de fondo) a $T = 298 \text{ K}$. La curva muestra la característica respuesta de la doble capa del HOPG, donde no se observa que se produzcan reacciones faradaicas en el intervalo de potenciales estudiados.

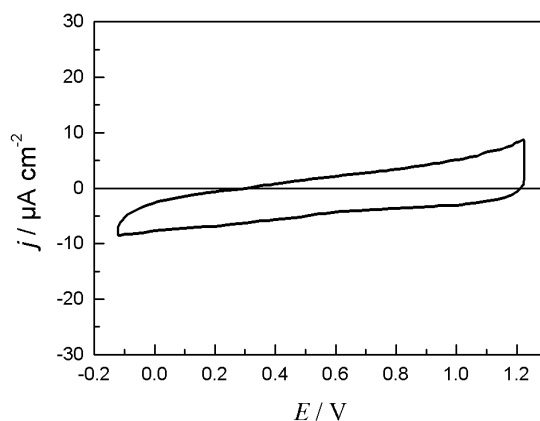


Figura 5.2: Curva i - E del HOPG en electrolito de fondo a 0.02 Vs^{-1} y $T = 298 \text{ K}$.

5.3.3 Caracterización por STM

Las imágenes STM *ex situ* de HOPG de $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ (Figura 5.3) revelan la existencia de amplias terrazas monoatómicas, lo que hace que el grafito sea un sustrato muy utilizado en estudios donde se requieren superficies lisas. Cada una de estas terrazas se extienden varios cientos de nanómetros y muchas de ellas se extienden incluso varias micras en una dirección. Algunas de las terrazas tienen forma triangular, lo cual tiene su origen en la estructura atómica hexagonal subyacente. Las terrazas pueden estar separadas unas de otras por escalones o defectos de otro tipo. La separación vertical mínima entre las terrazas corresponde a la distancia interplanar de 0.335 nm y en general a múltiplos de este valor.

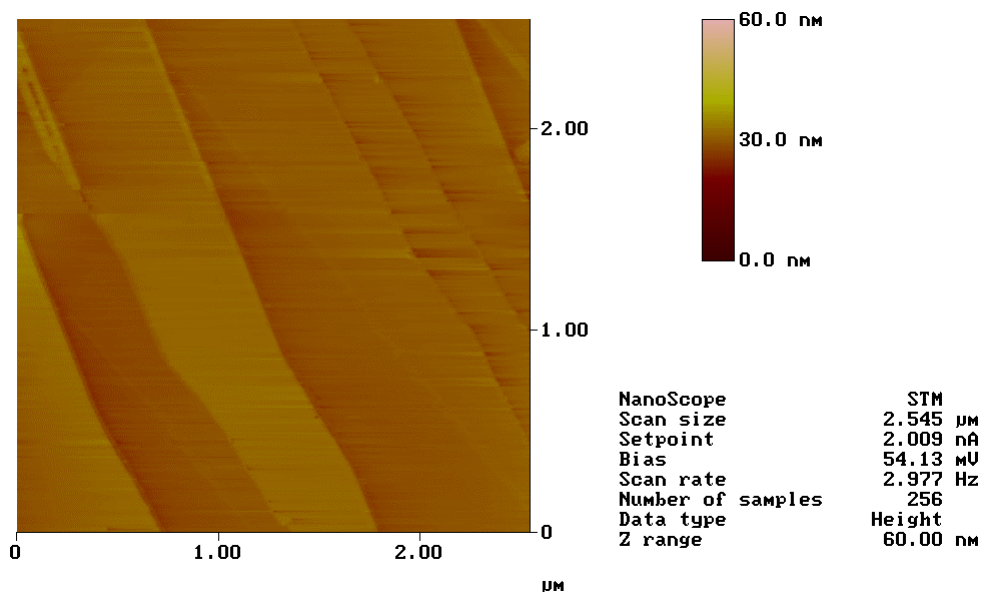


Figura 5.3: Imagen STM de HOPG ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$).

Por otra parte, cuando se obtienen imágenes de tamaño de barrido pequeño ($2.5 \times 2.5 \text{ nm}^2$) sobre una de estas terrazas, estas revelan una red hexagonal centrada con una distancia entre átomos vecinos más próximos de 0.246 nm (Figura 5.4). La corrugación obtenida mediante la sección transversal de estas imágenes resulta cercana a 0.1 nm.

El arreglo hexagonal centrado de 0.246 nm es típico de la superficie del HOPG cuando se observa mediante STM y difiere de la esperada red hexagonal tipo panal de abejas de 0.142 nm. La explicación de estas imágenes es aún motivo de controversia [5.28]. Pero la interpretación más aceptada es que en la imagen de STM sólo se observan tres de los seis átomos de C presentes en el hexágono, y la separación entre vecinos más próximos corresponde a la red de Bravais hexagonal anteriormente mencionada. El motivo de esto radicaría en el desplazamiento entre dos capas atómicas vecinas, lo cual crea una asimetría en

la densidad de carga en las posiciones atómicas en cada capa. Esto se muestra en la Figura 5.5(a), donde las posiciones atómicas denotadas como sitios A están situados sobre átomos de la capa inferior. Mientras que los átomos situados en los sitios B se encuentran sobre el centro del hexágono de átomos de la capa inferior. Según los cálculos realizados por Batra *et al.* [5.39], la débil interacción existente entre los átomos de los sitios A y sus vecinos colocados directamente en la capa inferior, da lugar a la formación de un débil enlace químico.

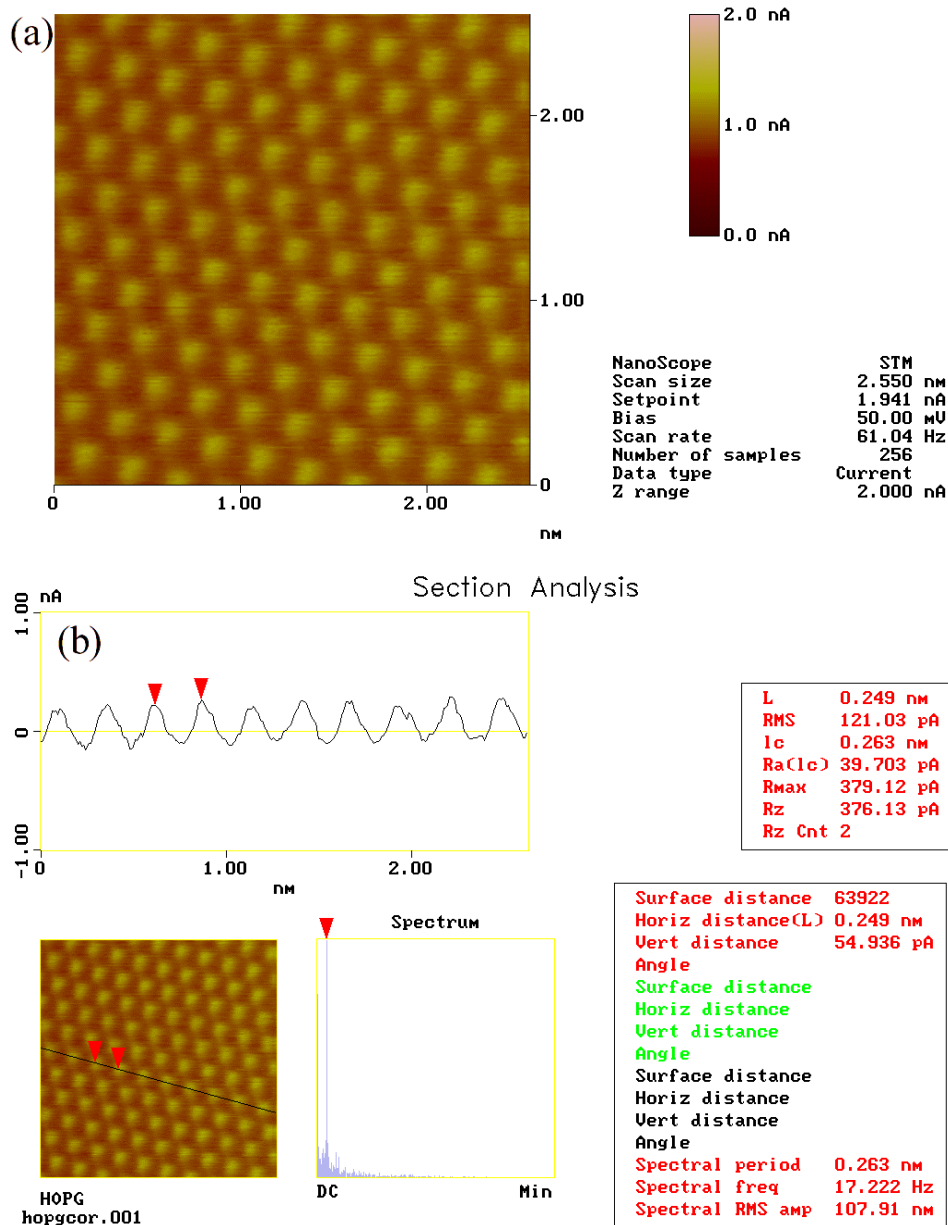


Figura 5.4: (a) Imagen STM de HOPG $2.5 \times 2.5 \text{ nm}^2$, (b) Análisis de sección transversal.

[5.39] I. P. Batra, S. J. Ciraci, *Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, 2, 313 (1988), I. P. Batra, N. García, H. Rohrer, H. Salemnik, E. Stoll, S. J. Ciraci, *Surf. Sci.*, 181, 126 (1987).

Este enlace químico produce una cierta acumulación de carga en el espacio interplanar bajo los sitios A, lo que no ocurre en los sitios B al no tener directamente debajo ningún átomo de la capa inferior. Los cálculos de estructura electrónica del grafito revelan que la densidad local de estados (LDOS) cerca del nivel de Fermi para los dos tipos de C es diferente. Los sitios B exhiben mayor LDOS cerca del nivel de Fermi que los sitios A y aparecen como protuberancias en la imagen STM, lo cual corresponde a una red hexagonal centrada con una distancia entre vecinos más cercanos de 0.246 nm (Figura 5.5(b)). Los sitios A aparecen como puntos de silla y los huecos como depresiones, ya que estos muestran la menor LDOS cerca del nivel de Fermi.

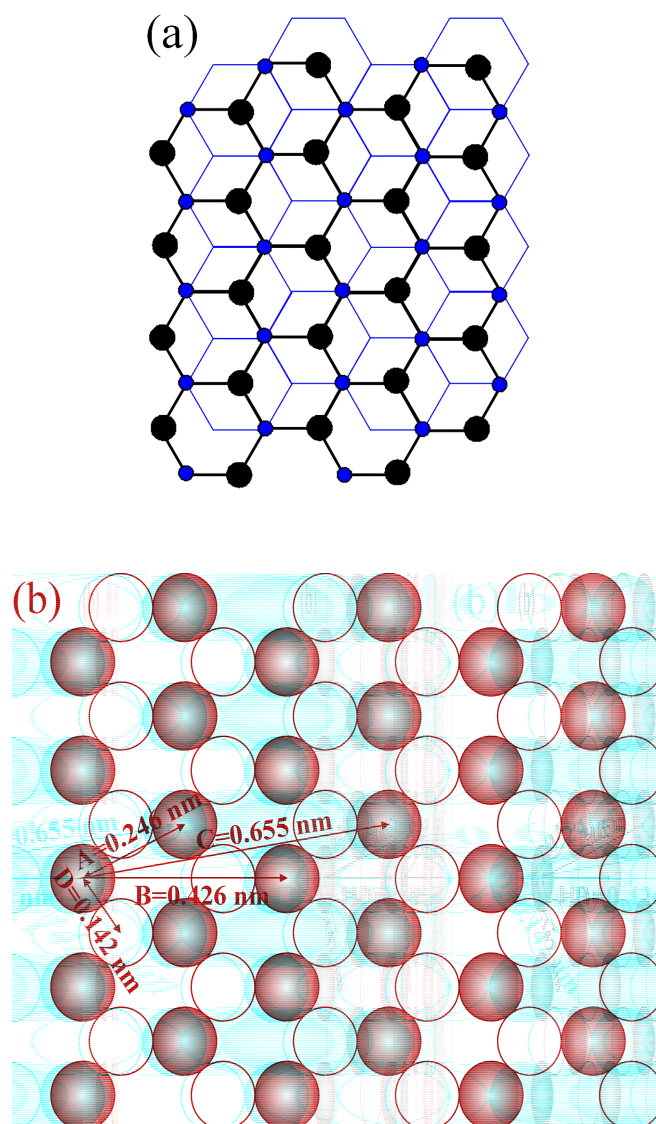


Figura 5.5: (a) Estructura atómica superficial de HOPG. Los átomos de la última capa situados en sitios B se representan con círculos grandes y negros, mientras que los átomos situados en los sitios A se representan con círculos pequeños y azules. La red de la segunda capa atómica aparece dibujada con líneas de color azul. (b) Estructura atómica superficial de HOPG vista por el STM.

5.4 Influencia del Potencial en la Electrodeposición de Au sobre HOPG

Se ha estudiado cómo influye el potencial de electrodeposición en la morfología de los depósitos obtenidos de Au sobre HOPG, observándose que a medida que el potencial de electrodeposición se desplaza en la dirección negativa, la morfología de los agregados de Au cambia desde euclidiana hasta dendrítica. Estas morfologías pueden relacionarse con la difusión superficial anisotrópica de los adátomos de Au, a la vez que con barreras energéticas en los bordes de los escalones dependiente del potencial aplicado.

Este estudio experimental se realizó en una disolución de trabajo de composición $5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ + 0.5 M NaClO_4 + 10^{-2} M HClO_4 + $9.2 \cdot 10^{-3}$ M NaCl y a una temperatura constante de 298 K. A continuación se indican los resultados que se desprenden de dicho estudio.

5.4.1 Resultados Electroquímicos

En la Figura 5.6 se recoge la curva de polarización catódica correspondiente a la electrodeposición de Au sobre HOPG, entre $E = 0.8$ V y $E = -0.1$ V, y a una velocidad de barrido de 10^{-3} Vs^{-1} . En este caso se observa una densidad de corriente catódica para $E < 0.76$ V, valor correspondiente al potencial reversible del sistema [5.40], apareciendo un agudo pico de corriente a 0.54 V, seguido de una corriente límite, i_L , que se extiende desde $E = 0.46$ V hasta $E = -0.10$ V. Claramente esta curva de polarización catódica corresponde a la electrodeposición de Au sobre HOPG en presencia de especies complejas de Au solubles presentes en la solución. El valor de esta densidad de corriente límite aumenta, como era de esperar, con la agitación de la disolución.

La Figura 5.7 muestra el ciclo voltamperograma a 0.02 Vs^{-1} entre $E = 1.20$ V y $E = 0.50$ V. Al inicio del barrido de potencial en el sentido anódico puede apreciarse el característico lazo de nucleación tridimensional y crecimiento [5.41], seguido de un pico anódico de *stripping* del Au depositado sobre el HOPG, situado a un potencial de pico de 1.08 V. La información voltamétrica indica claramente que la electrodeposición de oro sobre el grafito sigue un proceso de nucleación y crecimiento 3D controlado por la difusión de especies electroactivas desde la disolución.

[5.40] G. M. Schmid, M. E. Curley-Fiorino. En *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A. J. Bard, Ed.; Marcel Dekker: New York, vol. IV, 87 (1975).

[5.41] A. Hernández Creus, P. Carro, S. González, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 37, 2215 (1992).

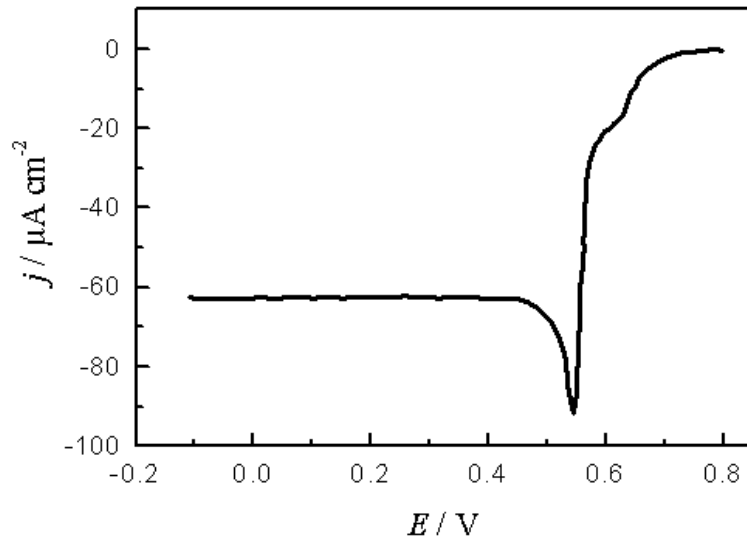


Figura 5.6: Curva de polarización del sistema $\text{AuCl}_4^- / \text{HOPG}$ a 10^{-3} Vs^{-1} .

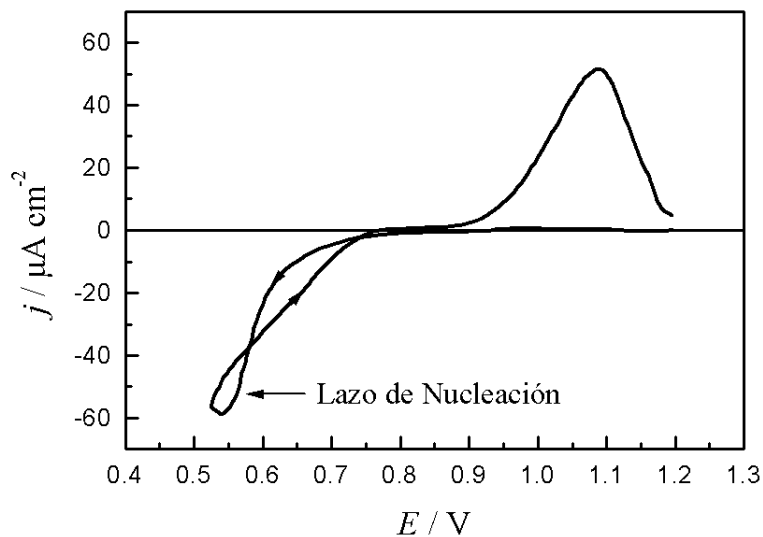


Figura 5.7: Ciclovoltamperograma del sistema $\text{AuCl}_4^- / \text{HOPG}$ a 0.02 Vs^{-1} .

Los transitorios de corriente (curvas $j-t$) registrados a $E = 0.54 \text{ V}$ (Figura 5.8) muestran una caída inicial de la corriente, que está relacionada con el proceso de carga de la doble capa, seguida por un pequeño hombro a $t \approx 8 \text{ s}$ que define un máximo de corriente. A partir de aquí, la corriente cae con el tiempo de forma continua, siguiendo una relación de Cottrell, $j \propto t^{-1/2}$, hasta alcanzar un valor de corriente constante. Este comportamiento del transitorio potencioestático confirma el proceso de nucleación y crecimiento 3D bajo control difusivo de la especie reaccionante [5.42].

[5.42] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 288, 79 (1983).

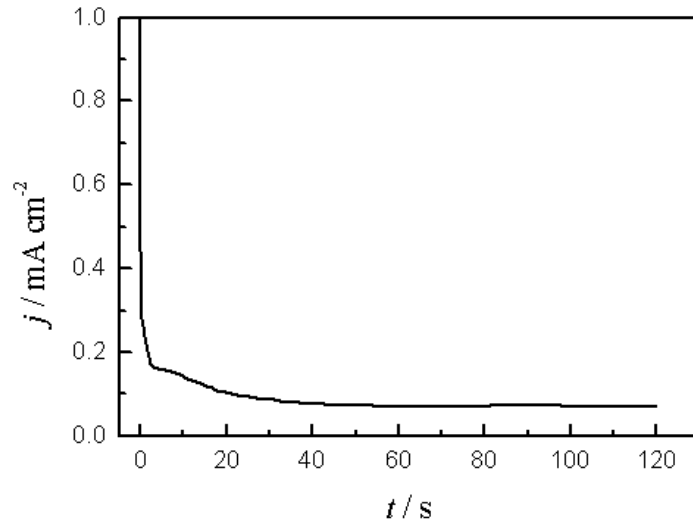


Figura 5.8: Curva j - t del sistema $\text{AuCl}_4^- / \text{HOPG}$ a $E = 0.54 \text{ V}$.

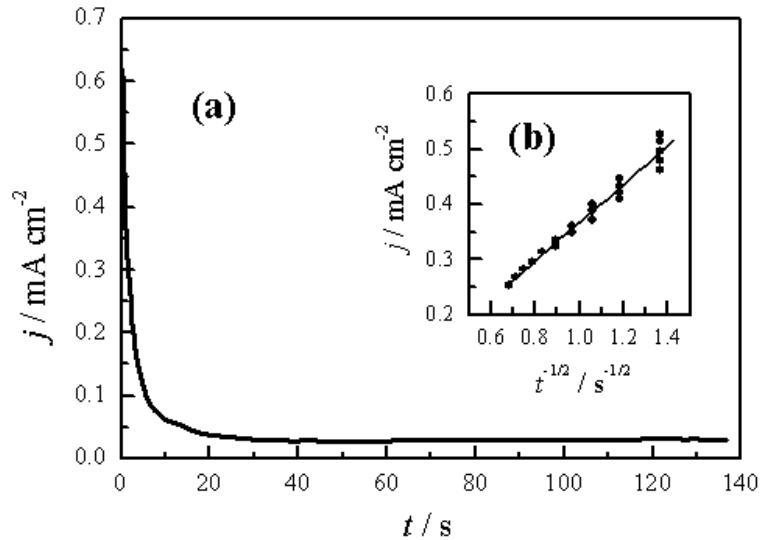


Figura 5.9: Curva j - t del sistema $\text{AuCl}_4^- / \text{HOPG}$ a $E = -0.10 \text{ V}$.

Los cronoamperogramas obtenidos en el rango de potencial $-0.10 \text{ V} \leq E \leq 0.50 \text{ V}$ (Figura 5.9(a)) muestran una caída continua de la corriente siguiendo también la ley $j \propto t^{-1/2}$ (Figura 5.9(b)) durante un rango apreciable de tiempo, excepto a tiempos muy cortos, donde el proceso de carga de la doble capa entra en juego. En este rango de potenciales no son detectados los máximos de corriente, dado que estos se sitúan dentro de la misma ventana de tiempos que el proceso de relajación de la doble capa. En todos los casos y para cualquier potencial, para tiempos mayores de unos 25 s la densidad de corriente alcanza un valor estacionario, debido al gradiente difusivo existente entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo. De manera complementaria, se observó que la densidad de corriente,

sigue una dependencia de la densidad aparente de carga, q , con el tiempo, tal que $q \propto t^{1/2}$ para $t < 25$ y $q \propto t$ para el régimen estacionario.

A partir del valor hallado de la densidad de corriente límite y de la concentración de AuCl_4^- presente en la disolución ($c_{\text{Au}} \cong 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$), se ha estimado un coeficiente de difusión, D , para la especie AuCl_4^- usando la siguiente ecuación [5.43]:

$$j_L = \frac{nFD c_{\text{Au}}}{\langle d \rangle} \quad (5.1)$$

donde n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday y $\langle \delta \rangle$ el espesor promedio de la capa de difusión estacionaria. Tomando $\langle \delta \rangle = 0.025 \text{ cm}$ [5.34] y $n = 3$ se llega a $D = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valor en concordancia con el valor encontrado en la bibliografía para la difusión en medio acuoso de los complejos de iones metálicos [5.44].

Todos los resultados electroquímicos indican que en el rango $-0.10 \text{ V} \leq E \leq 0.50 \text{ V}$ a $T = 298 \text{ K}$ y para tiempos mayores que 1 s , el proceso de transporte de materia se aproxima a la condición de difusión simple a un electrodo plano [5.33], lo cual implica que la zonas de difusión generadas alrededor de cada núcleo comienzan a solaparse formando una única capa de difusión. En esta situación, el tamaño promedio de los agregados de oro es mucho menor que el espesor de la capa de difusión, por lo que el valor de la densidad de corriente es independiente del área creciente de los núcleos de Au.

El análisis de los cronoamperogramas a potencial constante, permite obtener información acerca del tipo de nucleación que tiene lugar durante la electrodeposición de Au. Para ello se han representado los datos de corriente y tiempo correspondientes a los transitorios en los cuales el máximo está definido, previa sustracción de la corriente inicial descendente, debido al proceso de carga de la doble capa y que se evaluó a partir de los transitorios obtenidos desde el electrolito de fondo. La representación de estos datos (Figura 5.10), de acuerdo a la ecuación (3.100), indican que la cinética de la electrodeposición de oro sobre HOPG puede describirse como una nucleación progresiva y crecimiento 3D bajo control difusional.

[5.43] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).

[5.44] A. L. Horvath, *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions*, Ellis Horwood, p. 290, New York (1985).

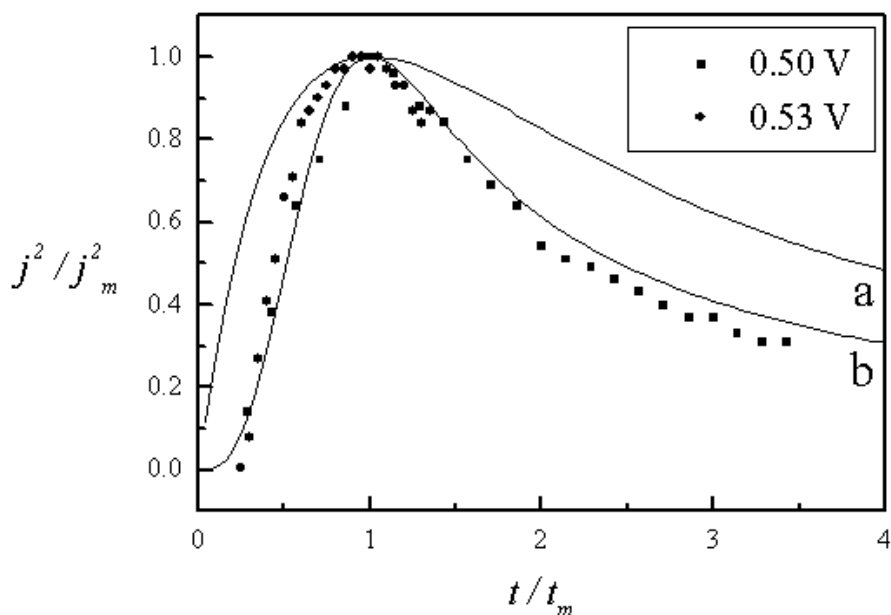


Figura 5.10: Representación de j^2/j_m^2 vs t/t_m para el caso de (a) nucleación instantánea (ecuación (3.96)) y (b) nucleación progresiva (ecuación (3.100)).

5.4.2 Análisis de las Imágenes STM

Se registraron imágenes STM de electrodepositos de Au obtenidos a potencial constante en el rango $-0.10 \text{ V} \leq E \leq 0.50 \text{ V}$ a $T = 298 \text{ K}$, con un tiempo de electrodeposición en el rango $1 \text{ s} < t < 302 \text{ s}$, siendo la carga involucrada $0.6 \text{ mC cm}^{-2} \leq q \leq 20 \text{ mC cm}^{-2}$.

El análisis de las imágenes STM se centró principalmente en los dos extremos del intervalo de potencial estudiado: i) $E = 0.50 \text{ V}$ (baja sobretensión) y ii) $E = -0.10 \text{ V}$ (alta sobretensión). Aunque, por supuesto, este estudio se complementa con el análisis de imágenes en todo el intervalo de potencial. No se han podido estudiar potenciales que impliquen menos sobretensión que $E = 0.50 \text{ V}$, debido a la dificultad de encontrar con la cabeza de STM de tamaño de barrido de $10 \mu\text{m}$, agregados de oro, ya que éstos comienzan a estar muy dispersos sobre la superficie del sustrato.

En todas las experiencias realizadas para el sistema Au/HOPG, para todo el rango de potenciales y densidades de carga estudiados, el STM permitió la obtención de resolución atómica de HOPG entre los agregados de Au, siendo la distancia entre vecinos más próximos de 0.246 nm (Figura 5.4(b)). Como se ha indicado, esta red es típica del HOPG vista mediante STM. La posibilidad de encontrar HOPG no recubierto entre los agregados de Au es una clara evidencia de la ausencia de una primera monocapa completa de oro sobre el grafito, que además se confirma por la inexistencia de la región de upd en el voltamograma del sistema

AuCl₄⁻/HOPG. Este comportamiento ha sido también observado en la electrodeposición de plata sobre grafito [5.45].

Imágenes STM a $E = 0.50$ V

En la Figura 5.11 puede observarse la imagen STM de núcleos de oro electrodepositados a $E = 0.50$ V con una densidad de carga $q = 6$ mC cm⁻². Se observa la formación de núcleos aislados redondeados de 1.5 μm de tamaño promedio que han nucleado con preferencia a lo largo de los escalones existentes en la superficie del grafito.

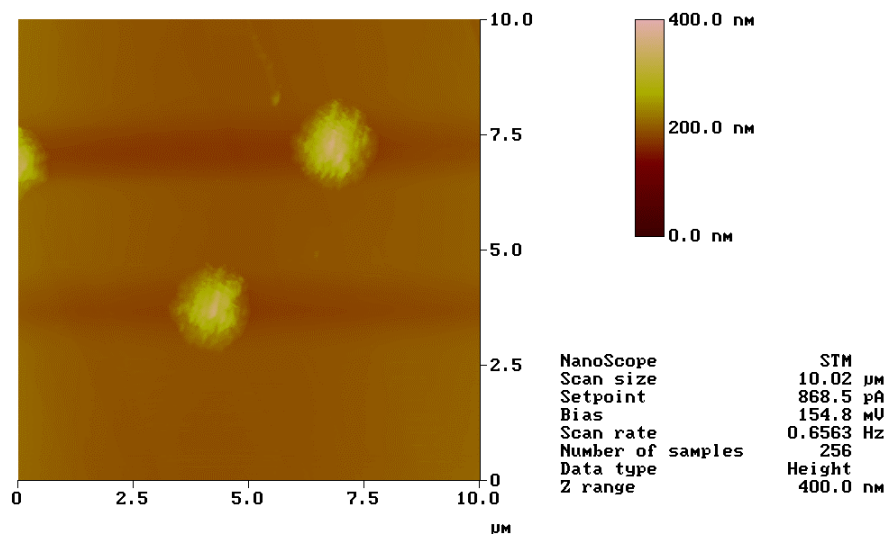


Figura 5.11: Imagen STM de núcleos de oro, $E = 0.50$ V, $q = 6$ mC cm⁻², 10×10 μm².

En la Figura 5.12(a) podemos observar un estadio de crecimiento anterior ($q = 2$ mCcm⁻²), pero en las mismas condiciones potencioestáticas. Se observa con claridad la existencia de una superficie facetada, con ángulos entre facetas típicos de la cara (111) del Au. La Figura 5.12(b) corresponde a la imagen de la Figura 5.12(a), mostrada en la modalidad de alto contraste (*highpass*), donde las diferencias de altura y los límites entre facetas se muestran con mayor detalle. Se observa gran número de rincones (*kinks*) en los bordes del cristal y multitud de pequeñas ramas con puntas creciendo en las direcciones de los escalones del HOPG. La sección transversal (*cross-section*) de las puntas y de los bordes de los rincones, revela que están formadas por terrazas planas separadas entre sí por alturas monoatómicas.

A medida que el proceso de electrodeposición de Au transcurre, al mismo potencial ($E = 0.50$ V), los núcleos crecen en tamaño y en altura. En las Figuras 5.13 puede observarse

[5.45] L. Vázquez, A. Hernández Creus, P. Carro, P. Ocón, P. Herrasti, J.M. Vara, R.C. Salvarezza y A.J. Arvia, *J. Phys. Chem.*, 96, 10454 (1992).

la evolución con el tiempo de los valores promedio del radio, $\langle r \rangle$, y la altura, $\langle h \rangle$, de los núcleos medidos a partir de las imágenes STM. Ambas magnitudes siguen una ley de crecimiento exponencial $\langle r \rangle \propto t^{2/5}$ y $\langle h \rangle \propto t^{2/5}$. Al mismo tiempo, estos agregados redondeados poseen un factor de forma f , definido como la relación geométrica $\langle h \rangle / \langle r \rangle$, igual a 0.3. Resulta evidente que, a pesar de que a $E = 0.50$ V se forman gran cantidad de ramas y puntas, éstas son inestables y el agregado evoluciona manteniendo una forma redondeada.

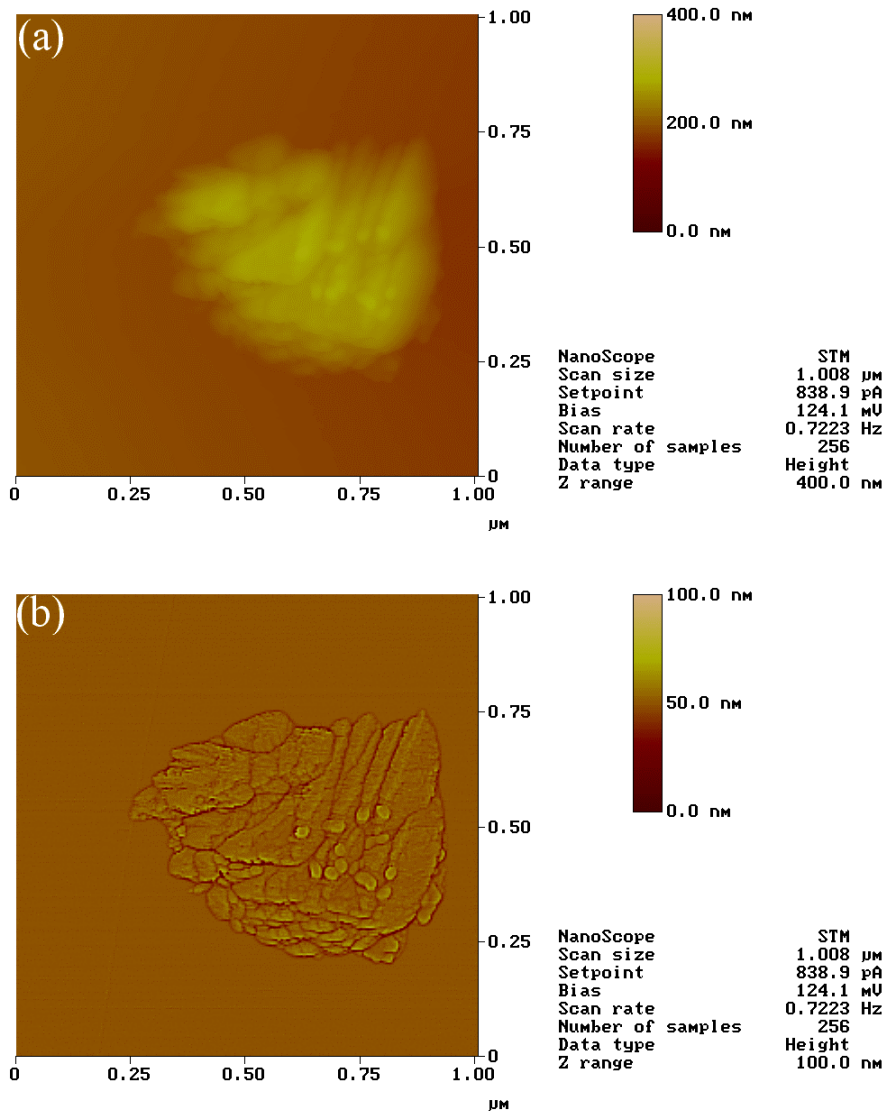


Figura 5.12: (a) Imagen STM de un núcleo de oro, $E = 0.50$ V, $q = 2$ mC cm⁻², 1.1×1.1 μm², (b) Imagen *highpass*.

A partir de las imágenes STM es posible estimar el número promedio de núcleos por unidad de área, N , en cada electrodeposición, lo cual se ha realizado haciendo uso de la aplicación Núcleos (Anexo 3). Para un potencial dado, y conociendo la densidad de carga

aparente total, q , implicada en dicho potencial, resulta posible estimar la densidad de carga promedio de cada núcleo, $\langle q_n \rangle = q / N$. A partir de este dato es posible estimar el radio promedio calculado de estos núcleos, $\langle r_c \rangle$, suponiendo hemiesferas perfectas. En la Figura 5.13(a) se muestra como, en todas la experiencias realizadas a $E = 0.50$ V, $\langle r_c \rangle$ es menor que $\langle r \rangle$, es decir, el radio promedio experimental de los agregados es mayor de lo que cabría esperar. Este hecho, junto a que la relación $\langle h \rangle / \langle r \rangle$ sea constante y bastante inferior que la unidad, indicaría en principio, la posible presencia de dos contribuciones. La primera debe estar relacionada con la difusión superficial de los adátomos de Au, formados por la descarga directa del AuCl_4^- , desde la parte superior de los agregados hacia los bordes laterales inferiores. La otra contribución debe estar relacionada con la captura de adátomos de Au, formados a partir de la descarga directa del complejo sobre el HOPG por los bordes de los agregados en crecimiento.

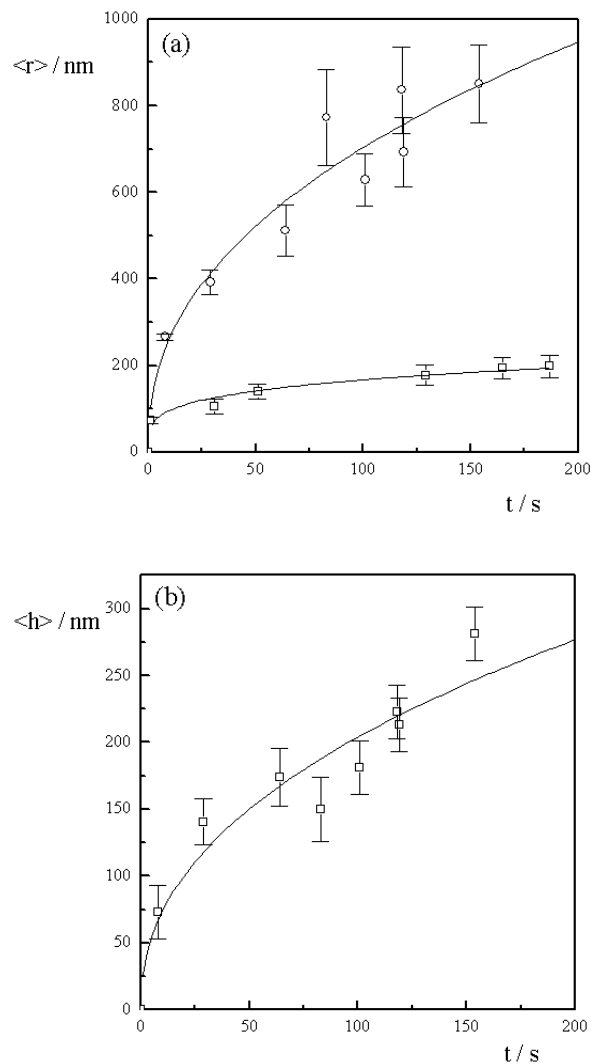


Figura 5.13: (a) Dependencia $\langle r \rangle$ (O) y $\langle r_c \rangle$ (◐) vs t y (b) $\langle h \rangle$ vs t para los electrodepositos crecidos a $E = 0.50$ V.

Imágenes STM a $E = -0.10$ V

En las Figuras 5.14(a)-(c) se muestran agregados crecidos a un potencial muy catódico ($E = -0.10$ V) y con densidades de carga crecientes ($q = 2, 6$ y 8 mC cm⁻² respectivamente).

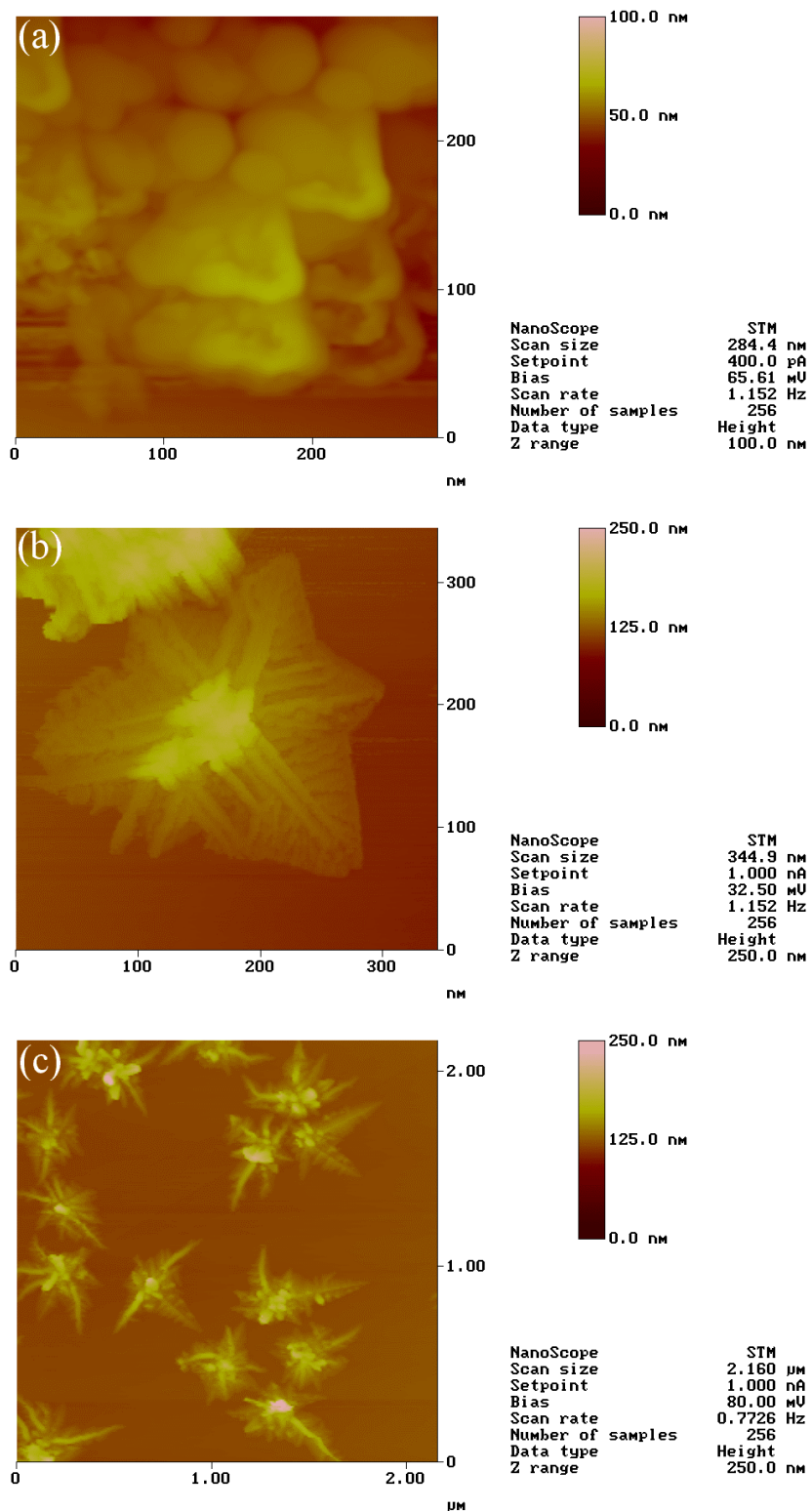


Figura 5.14: Imágenes STM de núcleos de oro crecidos a $E = -0.10$ V, (a) $q = 2$ mC cm⁻², 284×284 nm², (b) $q = 6$ mC cm⁻², 345×345 nm² (c) $q = 10$ mC cm⁻², 2.2×2.2 μm².

En estas imágenes se pone de manifiesto la tendencia a formar agregados dendríticos, cuyas ramas crecen de forma cuasi-bidimensional sobre la superficie del grafito, y cuyo desarrollo resulta proporcional a la densidad de carga acumulada. Es importante señalar que estas formaciones dendríticas no aparecían a $E = 0.50$ V debido a que las puntas no resultaban estables.

Estas ramas dendríticas tienen un tallo principal de crecimiento relativamente ancho, a lo largo del cual surgen ramas secundarias más finas orientadas en direcciones preferentes. Esta transición puede seguirse en el tiempo, así, en la Figura 5.14(a) ($q = 2$ mC cm⁻²) aparecen agregados tridimensionales formados de pequeños cristales hexagonales de unos 10 nm. Algunos de estos cristales muestran puntas que se desarrollan en ciertas direcciones preferentes, generando patrones de aspecto triangular. Cuando la densidad de carga aumenta hasta $q = 6$ mC cm⁻² (Figura 5.14(b)), las cristalitas ya han adoptado forma de estrella con tres puntas principales y tres secundarias alternadas por ángulos de 60 grados y, por tanto, con ángulos de 120 grados entre dos ramas de la misma categoría. Su tamaño promedio es de unos 300 nm. A densidades de carga de $q = 10$ mC cm⁻², los agregados adoptan claramente la forma de dendritas cuasi-bidimensionales, de un tamaño de 500 nm y unos 70 nm de altura, en las cuales se confirma la estabilización definitiva de sólo ciertas ramas de las que se formaron al inicio y que terminan controlando el crecimiento de todo el agregado (Figura 5.14(c)).

En las Figuras 5.15(a)-(c) se analiza la topografía de la punta principal de las ramas dendríticas obtenidas a $E = -0.10$ V. Estas muestran claramente una estructura cuasi-bidimensional, como queda demostrado a través de una sección transversal (Figura 5.15(c)), en la que se puede ver como a lo largo de más de 100 nm de largo desde el origen hacia el interior de la rama, su altura apenas llega a los 2 nm, con una pendiente de apenas 1.7 grados. La punta tiene un tamaño en torno a los 100 nm y su altura fluctúa entre 1 y 10 átomos (0.3 a 3 nm). El perfil de su sección muestra que está formada por una serie de terrazas muy planas separadas por escalones de unos pocos átomos de altura.

De la misma manera que para los electrodeósitos obtenidos a $E = 0.50$ V, la evolución temporal del tamaño de estos núcleos sigue una ley potencial, pero de distinta potencia. En este caso $\langle r \rangle \propto t^{1/4}$ y $\langle h \rangle \propto t^{1/4}$, (Figuras 5.16(a)-(b)), mientras que se sigue cumpliendo que $f \approx 0.3$. Además, e igual que a $E = 0.50$ V, se observa que el tamaño promedio de estos núcleos es sensiblemente mayor que $\langle r_c \rangle$. Sin embargo, es interesante observar que $\langle r_c \rangle$ corresponde al radio de la “parte central” del agregado ($\langle r_{cen} \rangle$), o sea el radio de la parte no ramificada (Figura 5.16(a)).

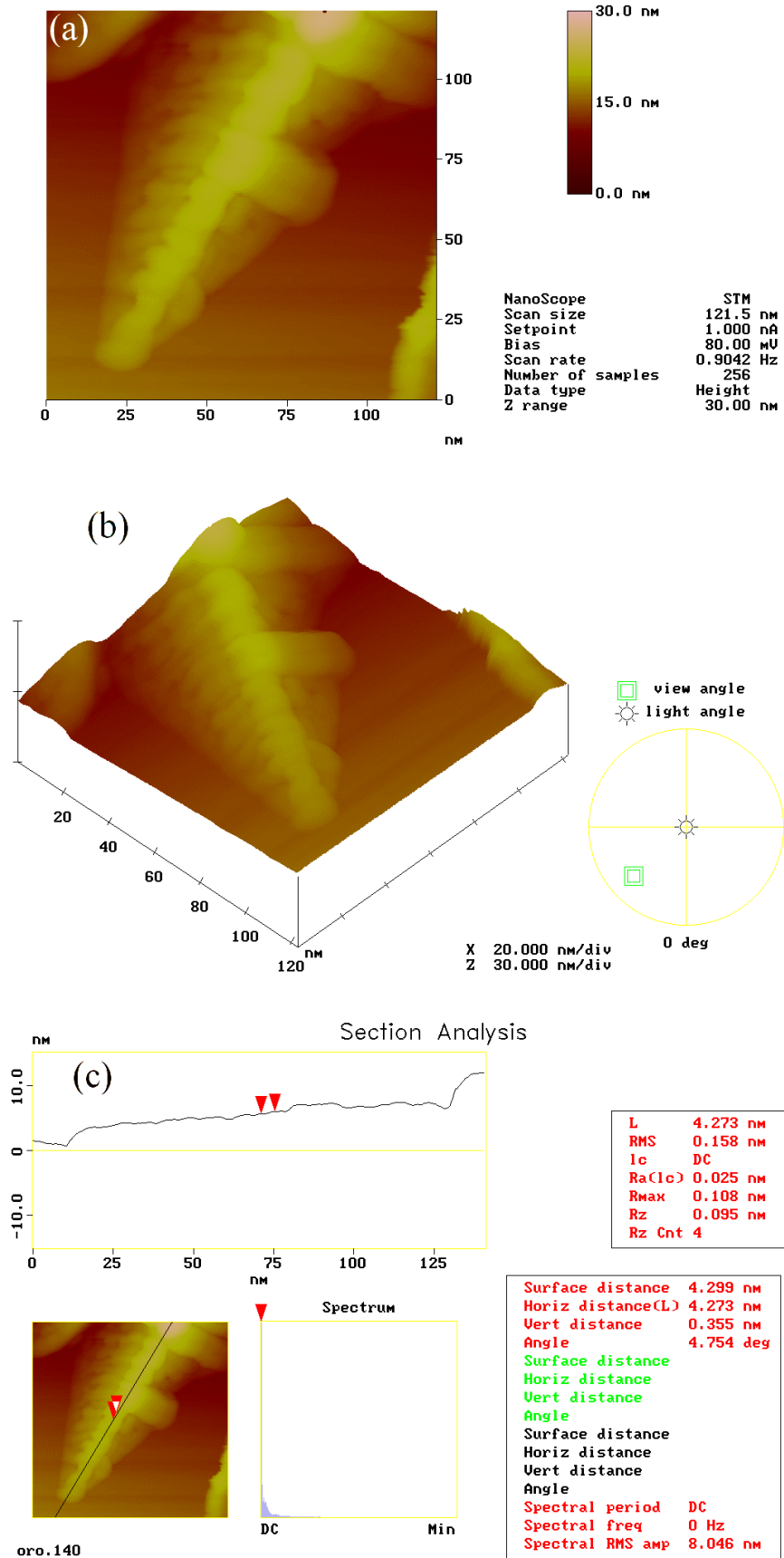


Figura 5.15: Imagen STM de una punta dendrítica crecida a $E = -0.10$ V, $q = 10$ mC cm⁻², 121×121 nm². (a) Imagen STM 2D, (b) Imagen STM 3D y (c) Sección transversal.

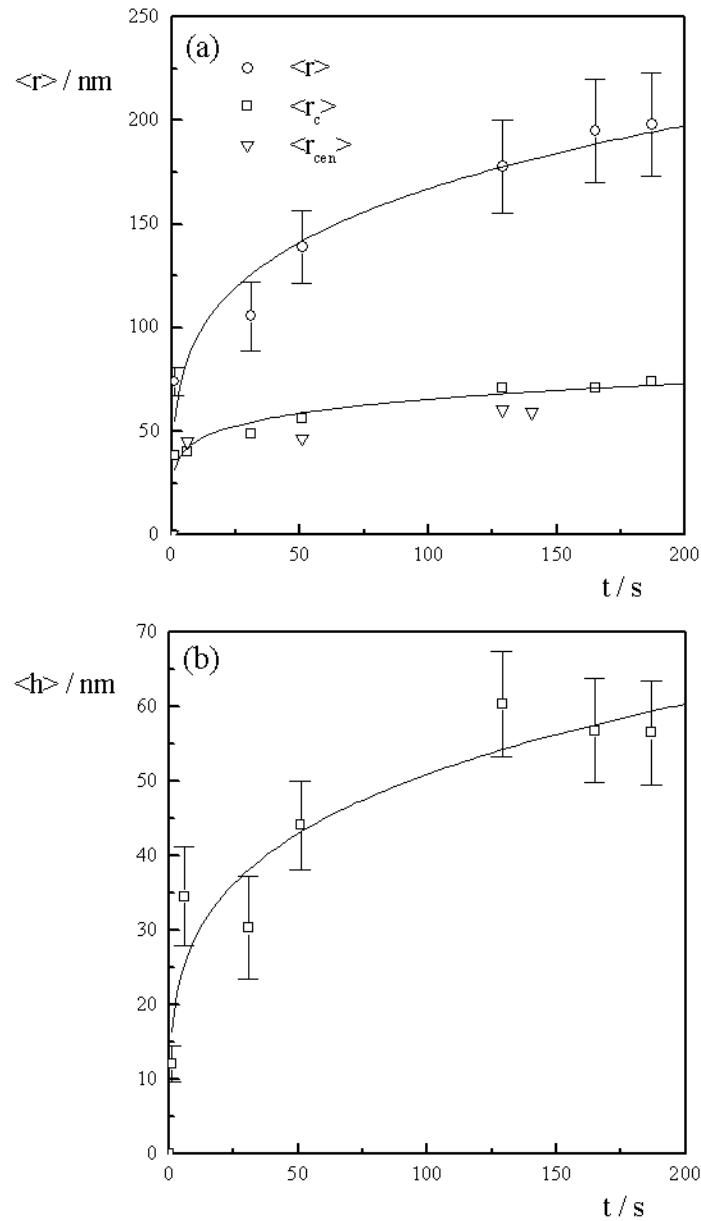


Figura 5.16: (a) Dependencia $\langle r \rangle$ (O), $\langle r_c \rangle$ (□) y $\langle r_{cent} \rangle$ (∇) vs t y (b) $\langle h \rangle$ vs t para los electrodepositos crecidos a $E = -0.10$ V.

Debe destacarse en este punto que las relaciones entre tamaño y tiempo del tipo $\langle r \rangle \propto t^p$, en donde $1/4 \leq p \leq 2/5$, observadas en el presente estudio son deducidas, en general, para el crecimiento de una fase cuando el mecanismo está fuertemente controlado por fenómenos de difusión superficial [5.46].

Cuando la densidad de carga supera el valor de $q = 10 \text{ mC cm}^{-2}$, las ramas más desarrolladas alcanzan un tamaño tal que comienzan a solaparse o tocarse entre sí, y el frente de crecimiento de las puntas ya no puede ser observado. Llegado este punto de crecimiento, la

[5.46] M. Siegert, M. Plischke, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 1517 (1994).

adición de más material provoca una nueva transición de forma hacia un crecimiento tridimensional generalizado no ramificado (no dendrítico), que cubre todo el sustrato de grandes cristales aproximadamente piramidales.

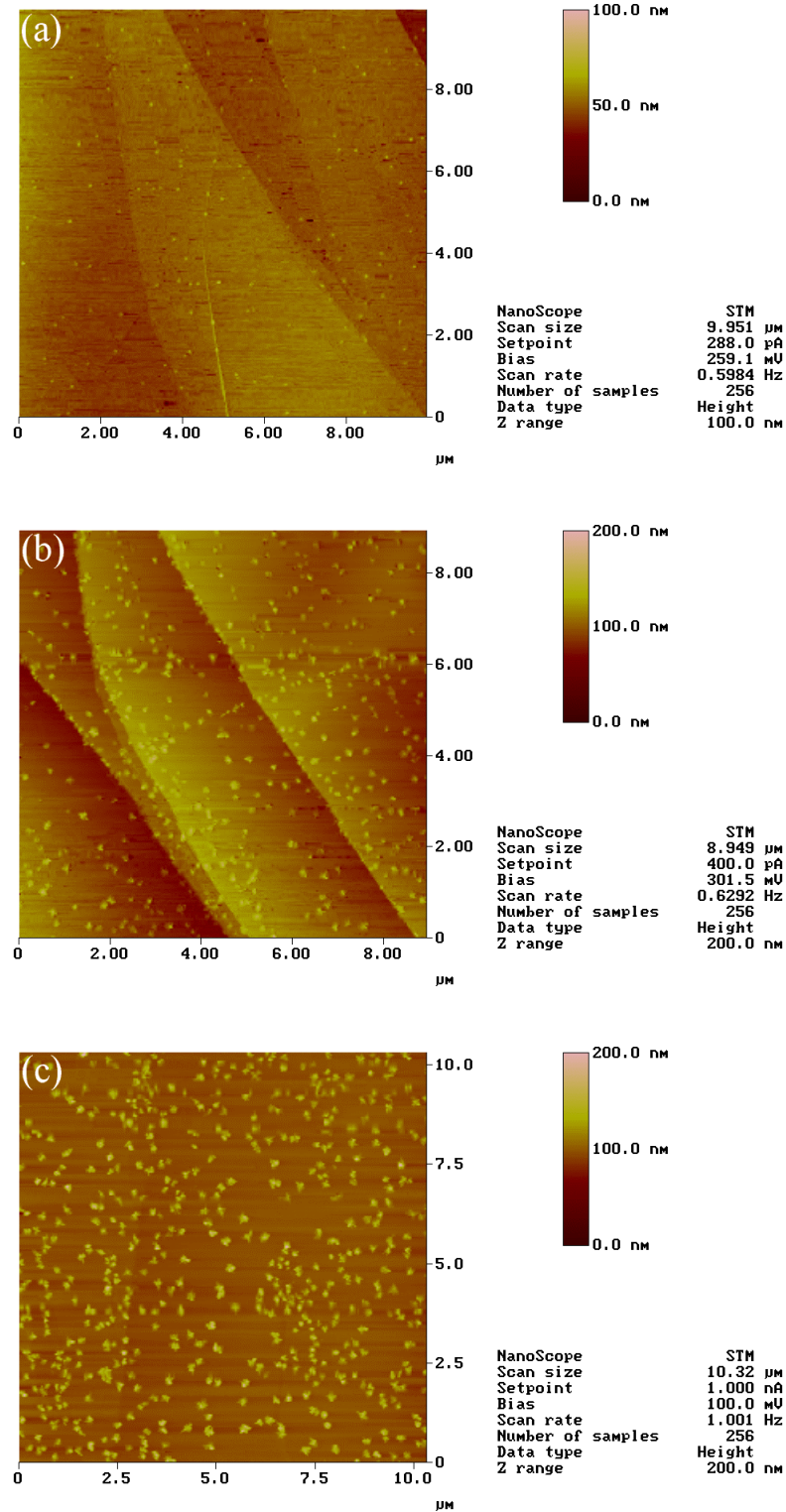


Figura 5.17: Imágenes STM de núcleos de Au crecidos a $E = -0.1$ V. (a) $q = 0.6$ mC cm⁻², 10×10 μm^2 , (b) $q = 4$ mC cm⁻², 9×9 μm^2 y (c) $q = 6$ mC cm⁻², 10×10 μm^2 .

Debe destacarse que, análogamente a lo que ocurre a $E = 0.50$ V, la nucleación sigue teniendo lugar con preferencia a lo largo de los bordes de los escalones del grafito, aunque el número de núcleos crecidos en las terrazas comienza a ser considerablemente mayor que en el caso del potencial más anódico. Este efecto se muestra en las Figuras 5.17(a)-(c), donde se comparan a una misma escala ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) los depósitos obtenidos a $E = -0.10$ V y q 0.6, 4 y 6 mC cm^{-2} , respectivamente.

La cinética de formación de estos núcleos obedece a una ley del tipo [5.47]:

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)], \quad (5.2)$$

donde N_0 es el número de sitios inicialmente disponibles para la nucleación sobre la superficie del HOPG y A es la frecuencia de nucleación por sitio activo en el estado estacionario. En la Figura 5.18 puede observarse el buen ajuste de los datos experimentales obtenidos a $E = -0.10$ V, con $N_0 = 6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ y $A = 0.3 \text{ s}^{-1}$. Además se observa cómo para $t > 10$ s, todos los sitios disponibles se han convertido en núcleos crecientes.

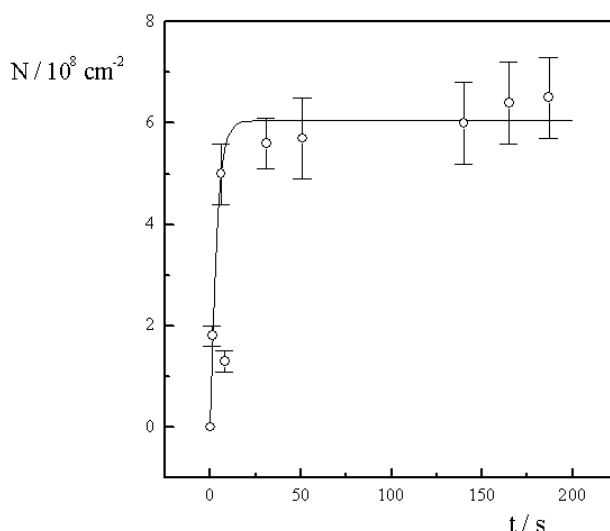


Figura 5.18: N vs t para los electrodepósitos de Au obtenidos a $E = -0.10$ V para $q < 10 \text{ mC cm}^{-2}$. La línea fue calculada a partir de la ecuación (5.2).

Imágenes STM en el Rango de Potencial $-0.10 \text{ V} < E < 0.50 \text{ V}$

Para completar el estudio STM se han estudiado potenciales intermedios a los dos extremos anteriormente mencionados. En las Figuras 5.19(a)-(c) se observan agregados de Au

[5.47] E.B. Budevski, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 7, Ed. B.E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White, Plenum Press, New York (1983).

para una densidad de carga de 6 mC cm^{-2} crecidos a $E = 0.40 \text{ V}$, $E = 0.20 \text{ V}$ y $E = 0.00 \text{ V}$, respectivamente.

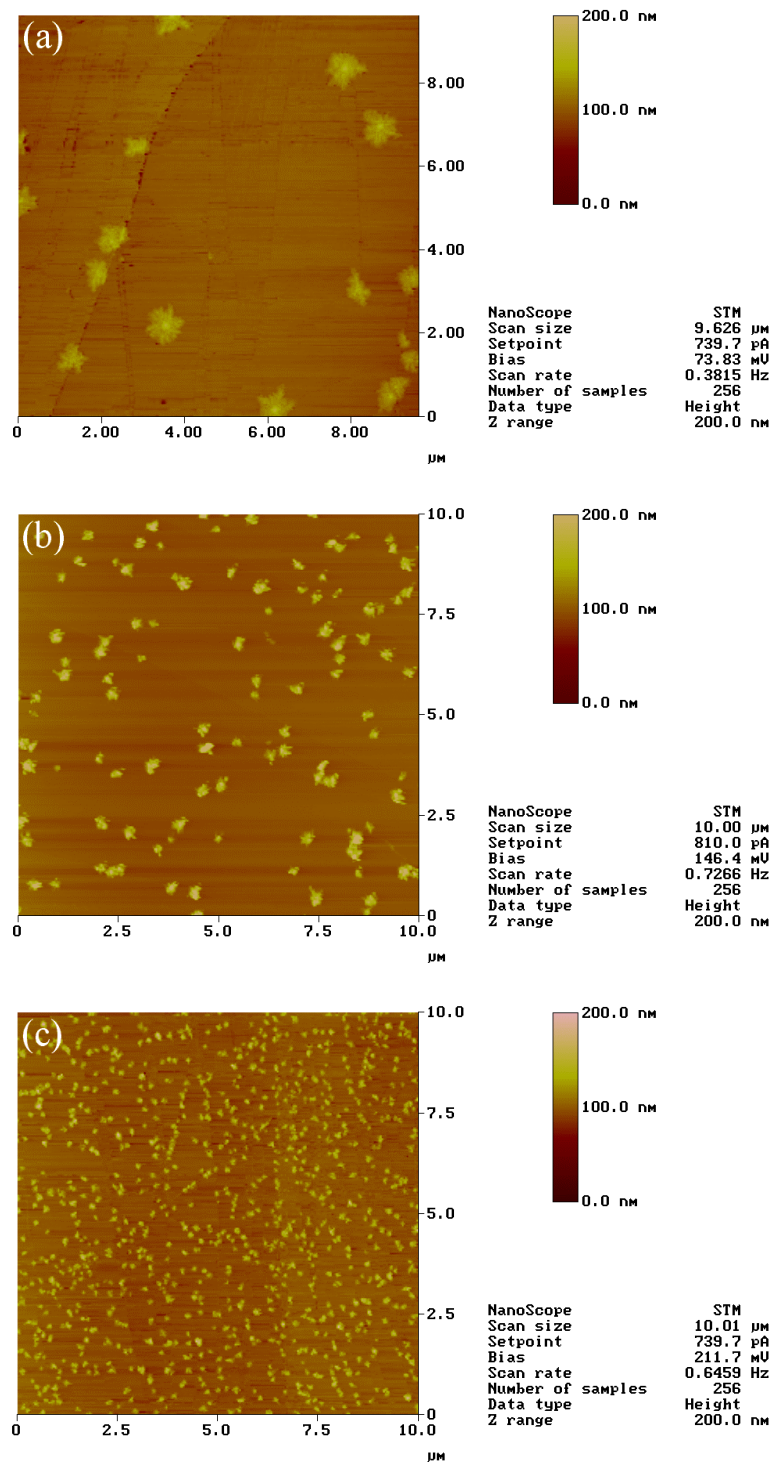


Figura 5.19: Imágenes STM de núcleos de oro de $q = 6 \text{ mC cm}^{-2}$ y $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. (a) $E = 0.40 \text{ V}$, (b) $E = 0.20 \text{ V}$ y (c) $E = 0.00 \text{ V}$.

Queda patente que, a medida que el potencial de depósito se hace más negativo, el número de núcleos crecidos aumenta, su tamaño promedio disminuye y su forma cambia

sensiblemente desde las morfologías hemisféricas que encontramos a $E = 0.50$ V, hasta las morfologías ramificadas o con puntas estables a $E = -0.10$ V. El potencial de transición que permite a los agregados desarrollar o no ramas estables parece estar muy cerca del potencial de carga cero de la superficie Au(111) ($E_{pzc} = 0.30$ V).

Se ha estudiado la dependencia que existe tanto entre la densidad de núcleos, como del tamaño promedio de estos agregados, con el potencial de depósito (Figuras 5.20(a)-(c)). La dependencia entre N y E surge de la relación entre la velocidad de nucleación y la condición de sobresaturación que, a su vez, está determinada por el potencial de depósito [5.38]. La Figura 5.20(a) muestra la dependencia del número de núcleos con el potencial de depósito, para una cantidad de oro depositada constante. Se puede observar un aumento exponencial del número de agregados a medida que aumenta la sobretensión. Este hecho puede ser interpretado en función de la dependencia con la sobretensión, tanto de la velocidad de nucleación como del número de sitios activos sobre la superficie. La constante de velocidad de nucleación es fuertemente dependiente de la sobretensión, aumentando a medida que lo hace h , aunque la relación lineal que propone la teoría clásica, $\ln A \propto 1/h^2$, no se encuentra en todos los casos. De acuerdo al análisis de Scharifker [5.48], y en contra de la teoría clásica que supone que los sitios activos en una superficie son inalterables por el potencial, el número de sitios activos sería el segundo factor que afecta a la variación con el sobrepotencial del número de agregados. El trabajo de formación de los núcleos críticos es función de la energía superficial sustrato-depósito, que fenomenológicamente, puede expresarse a través del ángulo de contacto. Se ha comprobado en la deposición de Pb sobre carbono vítreo, que dicho ángulo aumenta con el sobrepotencial, es decir, que una gran fracción de sitios se convierten en “activos” a medida que el sobrepotencial aumenta. En nuestro caso, como puede observarse en la Figura 5.20(b), se ha podido establecer una relación lineal entre el logaritmo de N a densidad de carga constante ($q = 6$ mC cm⁻²) y la inversa del cuadrado de la sobretensión. De la ordenada en el origen de esta gráfica se deduce un valor de $N_0 = 8 \cdot 10^8$ cm² en buen acuerdo con el calculado con la ecuación (5.2) en la Figura 5.18.

En cuanto a la variación de $\langle r \rangle$ con el potencial de depósito (Figura 5.20(c)), éste disminuye a medida que el sobrepotencial se hace más negativo, tal y como se predice en la teoría de nucleación y crecimiento mediante la ecuación (5.12).

[5.48] B.R. Scharifker, *Electrochemistry in Transition, from the 20th to the 21st century*, Eds., O.J. Murphy, S. Srinivasan, B.E. Conway, p 499, Plenum Press (1992).

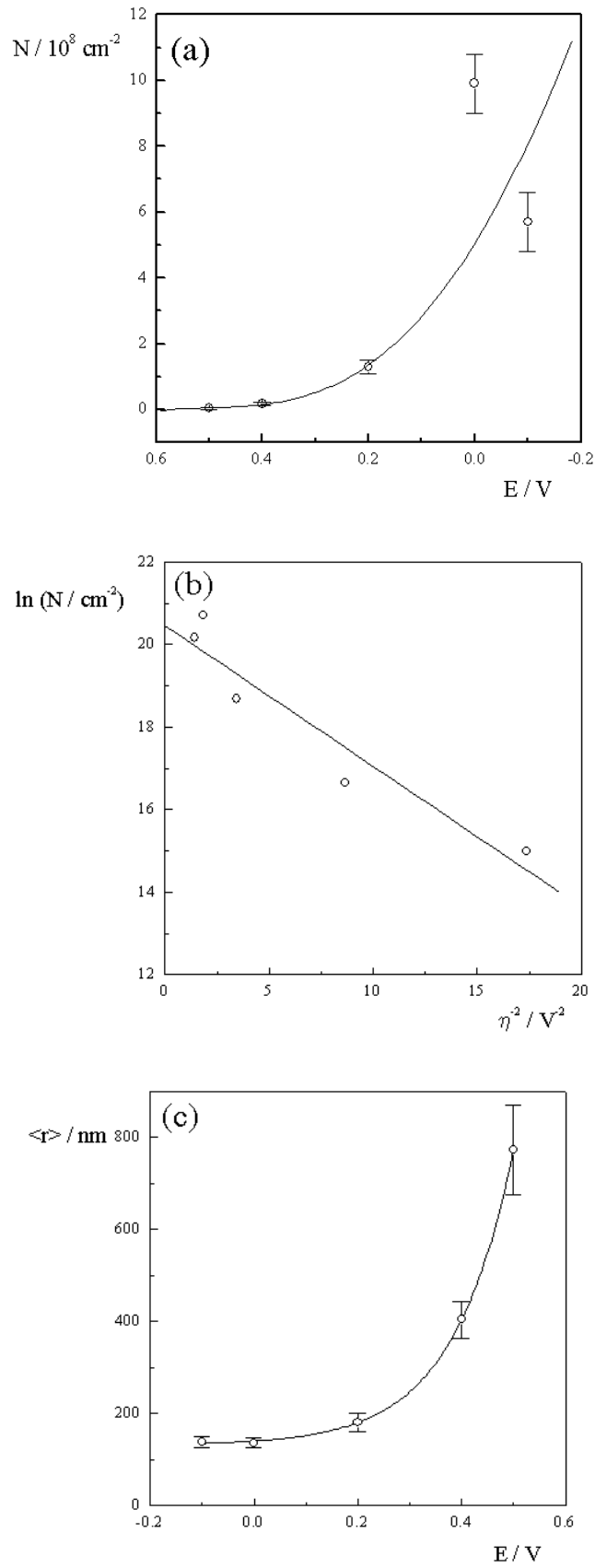


Figura 5.20: Dependencias (a) N vs E , (b) $\ln N$ vs $1/h^2$ y (c) $\langle r \rangle$ vs E en los electrodepósitos de $q = 6 \text{ mC cm}^{-2}$.

Dimensión Fractal y Morfología de los Depósitos

Dado que los agregados de Au son dendríticos y fuertemente ramificados, es posible considerarlos como fractales autosimilares y determinar su dimensión fractal a partir de las imágenes STM. El método empleado está basado en la relación área-perímetro [5.49]. Así, para un objeto autosimilar se cumple que su perímetro (L) y el área encerrada (A) por éste cumplen la ecuación (4.23):

$$L = kA^{D_F/2}. \quad (5.3)$$

Si consideramos los agregados de Au como islas tridimensionales, cortando cualquiera de estas islas con un plano horizontal a cierta altura, h , obtendremos el contorno bidimensional a esa altura al que corresponde un valor dado de área, A , y de perímetro, L . Realizando estas secciones para muchas alturas, desde la parte inferior del agregado (casi en contacto con el sustrato) hasta alturas en las que nos aproximamos a la cúspide de la isla, podemos establecer cómo ha ido evolucionando la relación área-perímetro. Si este proceso se repite para todas las islas presentes en una imagen STM dada y representamos $\log L$ vs $\log A$, podemos obtener los valores de D_F para las condiciones experimentales de dicha imagen. Este análisis se ha realizado mediante el programa Islas desarrollado por el Dr. Vara Cuadrado.

En las Figuras 5.21(a)-(b) se recoge el cálculo de D_F en el caso de los agregados obtenidos a $E = 0.50$ V y $E = -0.10$ V. Se ha observado que la dimensión fractal de los agregados depende del potencial de formación de los mismos. Se observa una transición que va desde $D_F = 1.2$ para $E > 0.3$ V a $D_F = 1.6$ para $E < 0.3$ V (Figura 5.21(c)). Debe destacarse en este punto, que un valor de dimensión fractal de 1.6 está muy próximo a lo que se espera para objetos dendríticos perfectamente bidimensionales [5.6], mientras que el contorno de un objeto euclidiano bidimensional no ramificado debe tener $D_F = 1$. Por tanto, un valor de 1.2 está totalmente relacionado con la formación de agregados cuyo contorno está lleno de *kinks* (con pequeños entrantes y salientes) y con formación de pequeñas ramas inestables, tal y como ocurre a potenciales no demasiado negativos. Esto significa que el potencial aplicado determina si el agregado tiene un patrón de forma euclidiano o fractal, lo que provoca una transición del modo de crecimiento. Esta conclusión es válida en la ventana de potencial estudiada, $-0.10 \text{ V} \leq E \leq 0.50 \text{ V}$, donde el proceso global de electrodeposición está controlado por el transporte de masa desde la solución (control difusivo). Esto se confirma plenamente

[5.49] J.M. Gómez-Rodríguez, A.M. Baró, L. Vázquez, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem.*, 96, 347 (1992). A. Pimpinelli, J. Villain, D. E. Wolf, J. Metois, J. C. Heyraud, I. Elkinani, G. Uimin, *Surf. Sci.*, 295, 143 (1993).

por la existencia, en todo ese rango de potencial, de una corriente límite de difusión constante e independiente del potencial. Por lo tanto, parece que la influencia del potencial en el modo de crecimiento de los agregados de Au no implica un cambio significativo en el flujo de material al electrodo, sino que, más bien, se manifiesta por medio de la difusión superficial de los átomos de Au una vez que se han formado sobre el agregado.

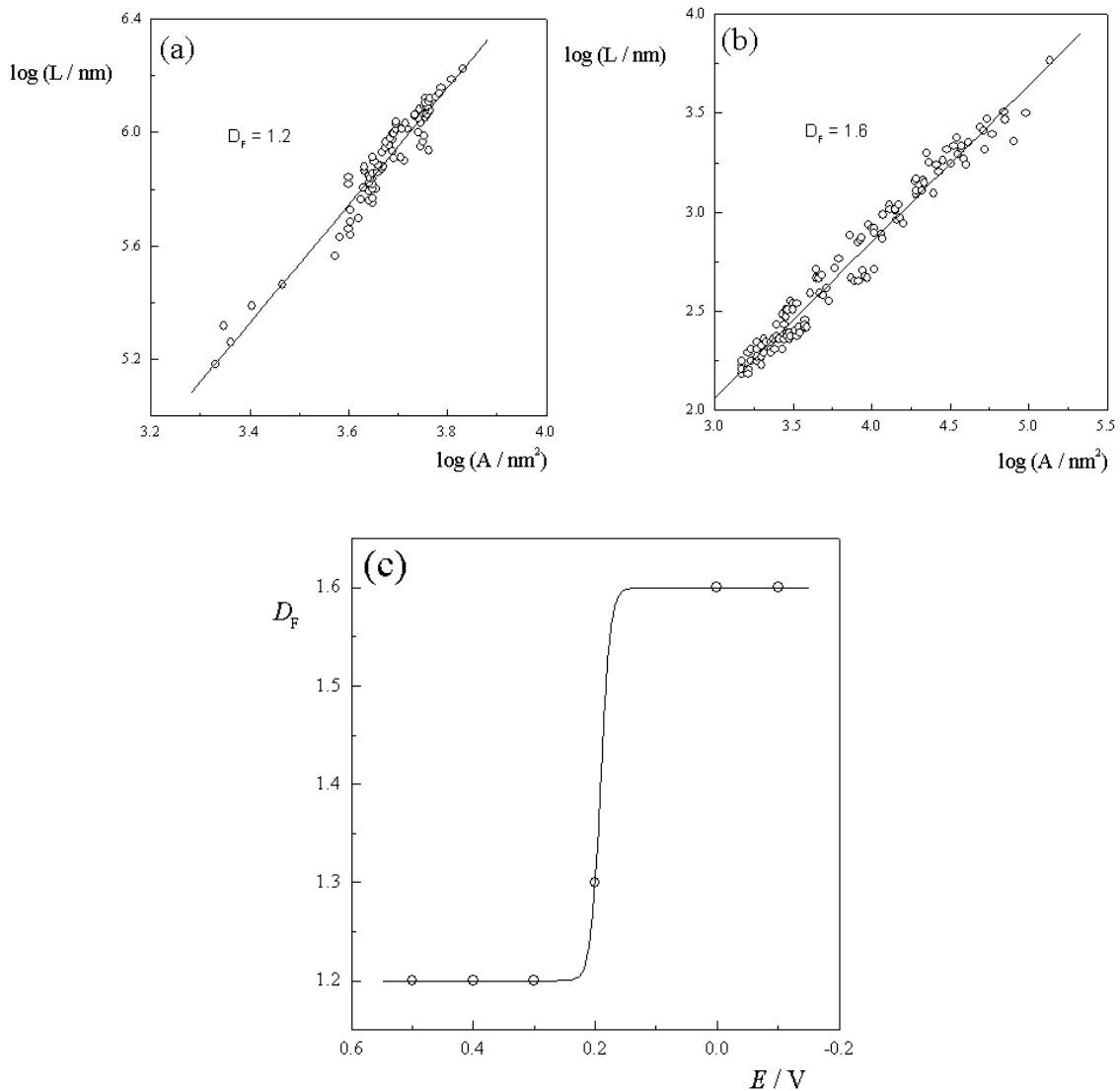
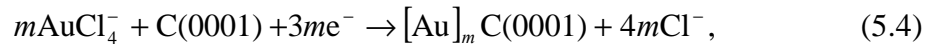


Figura 5.21: Representación $\log L$ vs $\log A$ para los electrodepósitos crecidos a (a) $E = 0.50\text{ V}$ y (b) $E = -0.10\text{ V}$. (c) Dependencia del potencial en la D_F de los agregados.

5.4.3 Proceso de Electrodeposición de Au sobre C(0001)

La electrodeposición de Au sobre HOPG, a partir de la solución ácida de los iones AuCl_4^- , implica la existencia de diferentes modos de crecimiento y de transiciones morfológicas que dependen del potencial aplicado. En general, las imágenes STM de los

agregados de Au muestran núcleos tridimensionales de Au(111) hemiesféricos que han nucleado con preferencia en los bordes de los escalones y a veces en las terrazas del HOPG. El proceso puede representarse de la siguiente manera:



donde $[\text{Au}]_m$ denota un núcleo de Au constituido por m átomos sobre la superficie C(0001). Luego, los núcleos continúan creciendo por incorporación de átomos de Au que se han descargado bien sobre el sustrato o directamente sobre las islas de Au según:



De acuerdo con los datos electroquímicos, las reacciones (5.4) y (5.5) obedecen a un mecanismo de nucleación y crecimiento bajo control del transporte de masa desde la disolución hacia la superficie del grafito, provocando simultáneamente la formación de núcleos, una acumulación de iones Cl^- en la interfase y el agotamiento de iones AuCl_4^- .

Las reacciones (5.4) y (5.5) implican un mecanismo complejo de crecimiento en el que hay que considerar por un lado, que la descarga de los iones puede tener lugar en dos tipos de sitios diferentes, y por otro, que además va seguida de un fenómeno de difusión superficial. La formación de adátomos de Au puede ocurrir sobre las terrazas del grafito y sobre los núcleos de Au ya existentes. En el primer caso los adátomos de Au se moverán por difusión superficial sobre el grafito hacia sitios de formación preferente, formando nuevos núcleos tridimensionales sobre la superficie del grafito, o bien, agregándose a los bordes de los núcleos de Au ya existentes, provocando un crecimiento preferentemente bidimensional. En el segundo caso, los adátomos de Au se formarán en la parte más alta de los agregados, luego van descendiendo rápidamente por los escalones hasta los bordes en contacto con grafito provocando de nuevo un crecimiento cuasi-bidimensional, o bien pueden quedar atrapados en las terrazas entre escalones, lo que favorecerá un fenómeno de nucleación en terraza y crecimiento tridimensional.

A potenciales cercanos al potencial reversible del sistema, a baja sobretensión, alrededor de cada núcleo de oro existe una zona de agotamiento de los iones AuCl_4^- , cuyo espesor es mucho menor que la distancia promedio entre dos núcleos vecinos. Las imágenes STM muestran claramente que a estos potenciales se forman pocos núcleos grandes y muy separados (Figura 5.13(a)). Se ha comprobado que, si r es el radio de un núcleo dado creciendo sobre un sustrato sólido, a una distancia $2r$ de su centro, la concentración de la

especie electroactiva alcanza la mitad del valor que tiene en el seno de la disolución [5.50]. Esta situación lleva a pensar que a potenciales cercanos al de equilibrio, la mayor parte de la descarga de los iones tiene lugar sobre la superficie libre del HOPG. En cambio, cuando estamos a potenciales alejados del potencial reversible, a alta sobretensión, se forman gran cantidad de núcleos pequeños muy cercanos entre sí (Figura 5.17(c)). Cada uno de estos núcleos desarrolla un pequeña zona de agotamiento de especie electroactiva a su alrededor, es decir, una capa de difusión. Debido a la cercanía entre núcleos, rápidamente se produce el solapamiento generalizado entre todas las pequeñas capas de difusión individuales de los núcleos, que se funden generando una única capa de difusión sobre todo el sustrato. A partir de este momento el sistema se aproxima a un problema de difusión lineal a un electrodo plano, provocando la descarga de los iones tenga lugar, sobre todo, en los núcleos existentes de oro.

5.4.4 Mecanismos más Probables de Crecimiento

El hecho de que el radio promedio de los agregados, formados en todas las experiencias, sea sensiblemente mayor que el radio teórico esperado, considerando la cantidad de materia transferida y el número de núcleos formados, junto con el relativamente bajo factor de forma f de todos los núcleos, son indicios claros de la existencia de un fenómeno rápido e intenso de difusión superficial, que provoca una relajación continua de la forma del agregado durante su propio crecimiento. El que esto ocurra a relativamente baja temperatura (temperatura ambiente) hace pensar en la implicación de los adátomos de oro en un mecanismo de difusión superficial.

Por otro lado, sabemos que existe una transición de forma de los agregados con el potencial. Así, a $E \geq 0.3$ V, los agregados crecen con forma redondeada, bordes facetados y llenos de rincones, sin puntas estables y aproximándose a un objeto euclidiano normal. En cambio, a $E \leq 0.3$ V, se alcanza una situación de crecimiento estable de puntas en ciertas direcciones preferentes y su subsiguiente ramificación, llevando a formas casi dendríticas de perfil fractal. Sin embargo, en ambos casos, se observa una dependencia exponencial entre radio y tiempo, así como entre altura y tiempo, de exponente de crecimiento p , variando este de $2/5$ para $E \geq 0.3$ V a $1/4$ para $E \leq 0.3$ V. Ambos valores se corresponden a lo que se espera en un proceso de crecimiento controlado por difusión superficial [5.37], e indica que los

[5.50] S.J. Fletcher, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 79, 467 (1983).

agregados crecen principalmente por la incorporación de adátomos de oro capturados por difusión superficial.

El primer mecanismo posible a tener en cuenta considera que la descarga de los iones AuCl_4^- tiene lugar sobre el HOPG, formando adátomos de Au que difunden por el grafito hasta alcanzar los bordes de los núcleos e incorporándose a ellos, mientras que los adátomos de Au producidos en la parte alta de los núcleos, difunden hacia la parte inferior de los mismos, descendiendo por los escalones hasta ser atrapados en los bordes de éstos sin ningún tipo de restricción, es decir, sin la existencia de barreras energéticas para el movimiento difusivo superficial descendente entre terrazas. La Figura 5.22 muestra un esquema de este mecanismo. Este tipo de difusión es el que se considera en el modelo denominado DDA (Deposición, Difusión y Agregación) [5.1], en este modelo, cuando se forma alguna protuberancia en un borde del cristal, ésta tiene mayor probabilidad de seguir capturando material que cualquier reentrante, con lo que se estabiliza el crecimiento de puntas y ramas, pero nunca en direcciones preferentes. El modelo DDA ha sido recientemente empleado para explicar el crecimiento de islas ramificadas de Au bidimensionales sobre Ru (0001) [5.1,5.8]. En la Figura 5.23, se muestra un estadio de crecimiento de este modelo. En dicho modelo, la ruptura de puntas (*tip splitting*), queda favorecida más que la estabilización de puntas, y la aparición de dendritas no es posible a menos que se usen técnicas de reducción de ruido [5.6].

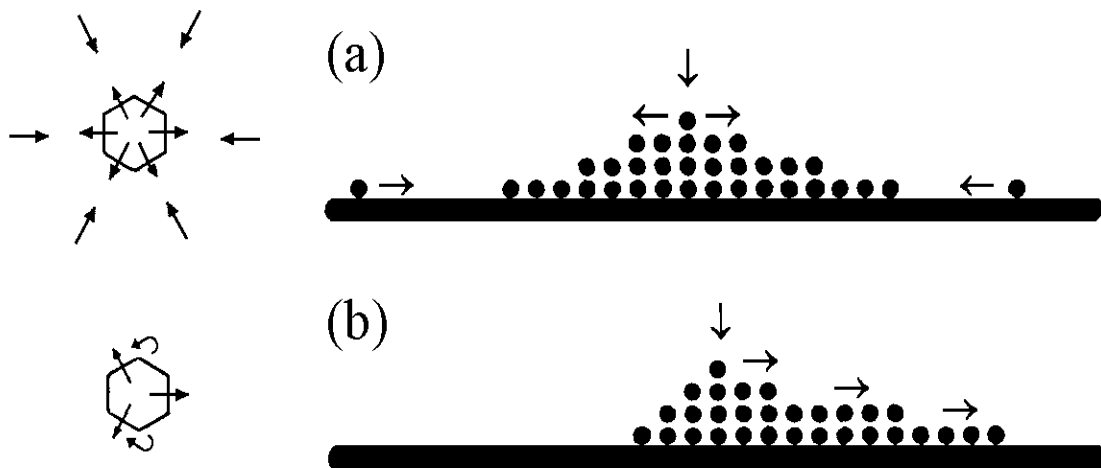


Figura 5.22: Esquema 2D del movimiento de adátomos de Au sobre la superficie de HOPG: (a) $E > 0.30$ V y (b) $E < 0.30$ V. Los puntos negros representan átomos de Au y la línea negra representa el perfil superficial de HOPG. Las flecha indican las direcciones preferidas para la difusión superficial de los adátomos. Las flechas con trazo curvo en (b) indican la difusión en esquina provocada por la anisotropía de la barrera energética para la difusión superficial en los bordes de los escalones.

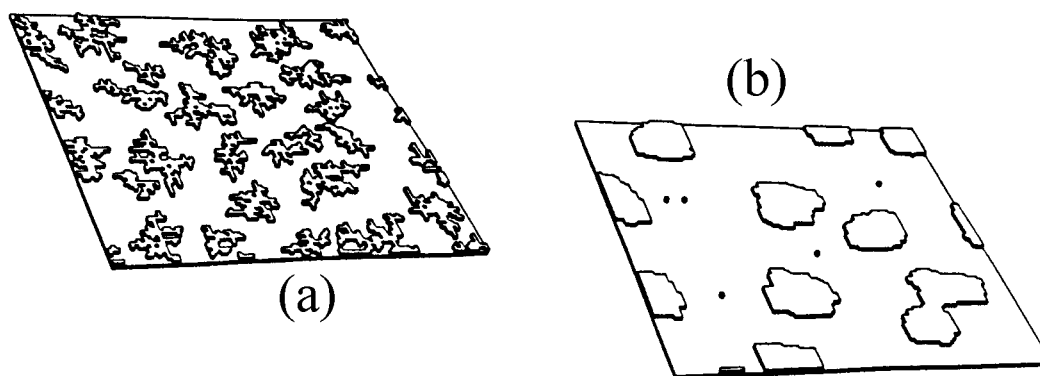


Figura 5.23: Morfología característica de las islas que crecen según el modelo DDA en un estadio inicial (a) y otro final (b).

En principio, este mecanismo debería ser el más relevante a potenciales cercanos al de equilibrio (baja sobretensión) puesto que, en esas condiciones, está favorecida la descarga de los iones sobre el grafito libre, y por tanto, deberían observarse morfologías análogas a las aparecidas bajo el mecanismo DDA. En nuestro caso, los cristales observados a potenciales cercanos al de equilibrio (redondeados y con bordes llenos de rincones) son muy distintos, tanto de las formas propias del modelo DDA, como de patrones dendríticos, sobre todo debido a que a esos potenciales, las puntas que se generan son muy inestables. Por otra parte, ha sido observado en experiencias de deposición de metales desde fase vapor [5.1], que un aumento de la temperatura del sustrato provoca una exaltación de la difusión superficial en los bordes de los escalones, que lleva aparejada una transición desde patrones tipo DDA a agregados redondeados y compactos. Nuestros resultados avalan la idea de que a $E \geq 0.3$ V hay una exaltación de la difusión superficial en los bordes del cristal que juega un papel importante eliminando tanto las formas tipo DDA como las dendríticas. Esto sería análogo a subir la temperatura en los experimentos en fase vapor, más adelante se discutirá como puede explicarse desde el punto de vista electroquímico.

Otro problema relacionado con la validez del modelo DDA en este caso, se debe al hecho de que bajo este modelo, deben crecer básicamente agregados bidimensionales casi perfectos ($f \rightarrow 0$), puesto que todo átomo en la parte alta puede bajar hacia los bordes sin ningún tipo de restricciones. Sin embargo, nosotros encontramos un factor de forma de $f = 0.3$ en todo el rango de potencial estudiado, lo que indica que la difusión superficial debe encontrar algún tipo de restricción para no ser tan efectiva como se espera en un modelo DDA [5.51]. La simulación de modelos predice, en un caso de difusión superficial sin restricciones

[5.51] R.J. Schwoebel, *Appl. Phys.*, 40, 614 (1969).

ni barreras, el desarrollo de una interfase completamente plana, similar a las predichas en el modelo de Edwards-Wilkinson [5.52].

De todo lo anterior, se puede concluir razonablemente que este mecanismo no puede explicar la aparición de los cristales que se observan a $E \geq 0.3$ V, redondeados, con rincones y con un $f = 0.3$, que requieren la existencia de algún tipo de barrera, aunque sea débil, para la difusión entre terrazas de los adátomos de Au y de una efectiva difusión superficial en los bordes del cristal que elimine la estabilización de puntas.

Se ha podido demostrar que la barrera de energía de un átomo de Au que difunde desde una terraza a otra a través de un escalón, es mayor que para difundir únicamente dentro de los límites de la terraza [5.53, 5.54]. Así pues, parece que hay que considerar este desfase para explicar los modos de crecimientos observados. Debe tenerse en cuenta que la existencia de barreras de energía iguales para todos los tipos de escalones llevaría a un agregado a conservar su forma original. La magnitud de estas barreras está relacionada con el exponente p , y valores de $2/5$ se encuentran para los casos de barreras relativamente débiles [5.55].

A partir de lo anterior, se propone un segundo mecanismo para explicar la morfología de los agregados obtenidos para $E < 0.3$ V. En este caso se considera el papel jugado por los adátomos de Au formados en la descarga, pero acoplados con la existencia de barreras anisotrópicas para la difusión superficial entre terrazas a través de los bordes de escalones. Esta situación se hace importante para $E \leq 0.3$ V porque, debido a la poca distancia internuclear, los núcleos son los responsables de la captura de la mayor parte de los iones AuCl_4^- que llegan. El valor de $p = 1/4$ indica una barrera para la difusión superficial entre terrazas mayor que para los agregados obtenidos a $E \geq 0.3$ V. La forma dendrítica obtenida a este potencial para los agregados, indica la presencia de barreras anisotrópicas en los escalones. La estabilización de estas barreras anisotrópicas son suficientes por sí solas para producir una transición de forma desde cristales hexagonales hasta cristales con forma de estrellas primero [5.56] y dendríticos después [5.7].

[5.52] S.F. Edwards, D.R. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc. London*, A381, 17 (1982).

[5.53] G. Erlich, *Surf. Sci.*, 299/300, 628 (1994) y sus referencias.

[5.54] Y. Li, E. DePristo, *Surf. Sci.*, 351, 189 (1996).

[5.55] Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb, M.G. Lagally, *Surf. Sci.*, 268, 275 (1992).

[5.56] J. Jacobsen, K.W. Jacobsen, P. Stoltze, J.K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 2295 (1995).

5.4.5 Origen de la Anisotropía en la Difusión Superficial

Cuando un átomo está difundiendo sobre una terraza y encuentra el borde inferior de un escalón, tiene una manifiesta preferencia por unirse a dicho borde, puesto que así incrementa su número de coordinación. Pero cuando durante el movimiento de difusión el átomo encuentra el escalón desde su borde superior, aparece la posibilidad de saltar a través del escalón y caer en la terraza inmediatamente inferior, o bien retroceder y continuar difundiendo en la terraza original. Un simple análisis energético de esta situación indica claramente que existe una probabilidad mayor de que el átomo continúe en la terraza original a que cruce el escalón y salte. En otras palabras existe una barrera de energía potencial adicional, conocida a veces como *barrera Schwoebel*, que el átomo debe superar para cambiar de terraza. En la Figura 5.24 se muestra un esquema bidimensional de esta situación.

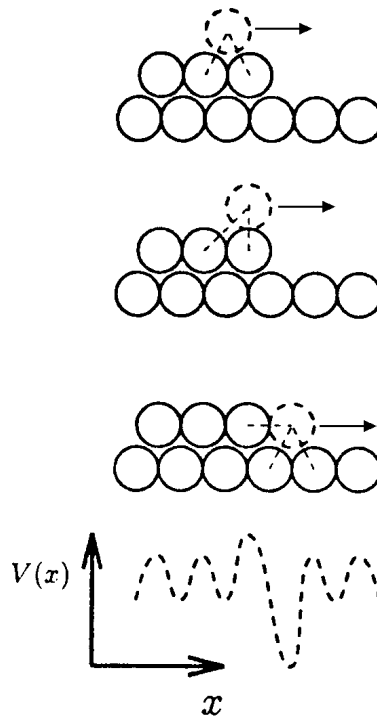


Figura 5.24: Esquema 2D del origen de la barrera Schwoebel.

El origen microscópico de esta barrera de potencial puede entenderse fácilmente contando el número de enlaces que deben ser rotos y restablecidos durante el movimiento difusivo. El átomo señalado con trazos discontinuos en la Figura 5.24 puede moverse tanto a la derecha como a la izquierda. En principio este movimiento lineal se acompaña de una serie de máximos y mínimos energéticos por el hecho de que, durante su movimiento, el número de coordinación pasa alternativamente de dos a uno. Pero cuando se aproxima a un escalón, la

situación cambia. Su movimiento a la derecha supone saltar por el borde de un escalón, para lo cual debe primero romper el enlace con su vecino de la izquierda, pero no hay ningún vecino a su derecha que le ayude a mantener su coordinación intacta, sino que, durante un breve periodo de tiempo, quedará en una situación muy inestable. Esta asimetría de energía potencial en la red cristalina es la que origina una probabilidad mayor de que este átomo se mueva a su izquierda, en vez de saltar. No obstante debemos indicar que, a pesar de la barrera, el salto se produce, y la situación final del átomo es más estable que la de partida, por lo que el balance global energético será siempre más favorable. La magnitud de estas barreras ha sido estudiada para muchos sistemas, por ejemplo para W a 370 K se ha establecido en 0.215 eV y ha sido establecida también para el Au [5.51, 5.53, 5.54].

La existencia de este efecto tiene profundas consecuencias en el resultado macroscópico del crecimiento de los cristales. Cuando la longitud asociada a la difusión superficial es muy grande (por ejemplo a alta temperatura), los adátomos difunden perfectamente por todo tipo de bordes y escalones, pasando sin ningún problema de terraza en terraza. En estas condiciones, es posible entonces el crecimiento capa por capa que produce superficies tan planas como permita la propia corrugación atómica. Bajando la temperatura, podemos llegar a la situación en que la difusión en terraza está totalmente permitida pero no así cruzar los escalones entre ellas (barrera Schwoebel activa). En este caso, está favorecido que los adátomos se encuentren entre sí en las terrazas y nucleen en ellas, lo que lleva a un crecimiento de islas tridimensionales cuya superficie se vuelve rugosa. Finalmente si la temperatura es tan baja que la longitud de difusión cae por debajo de la constante de red, la forma final del agregado sólo depende del flujo de llegada de las partículas, el material se vuelve amorfo y se generan interfases de alta rugosidad.

Un hecho adicional fundamental de estas barreras es que su valor depende, no solo de la naturaleza del sustrato sino, y sobre todo, de las características cristalográficas de su superficie. Por ejemplo, no es igual para un adátomo difundir a lo largo de una fila de átomos que en la dirección perpendicular a ésta, en donde cruzaría las filas, esto se ha medido en el caso de Si sobre Si (001) y el cambio es de 0.67 eV a 1 eV [5.55]. Aunque tampoco es igual para los distintos tipos de escalones que podemos encontrar en la superficie de los cristales.

En principio, y a fin de mostrar la anisotropía que introduce el sustrato en la difusión superficial, consideremos el caso más sencillo de un sustrato y un núcleo de otro material creciendo sobre el primero, ambos de una cristalografía (111) y sin desajuste entre ambas redes. En la Figura 5.25 se muestra un esquema de este tipo con un sustrato (111) (átomos

blancos) sobre el que se ha puesto un agregado bidimensional con el mismo agrupamiento (átomos de color naranja) sin desajuste entre ambos. Observando la Figura 5.25, y sin olvidar que los átomos naranja están sobre los blancos, podemos distinguir claramente dos clases de escalones en función de la cara cristalográfica que los caracteriza. Así, vemos que el escalón denominado **tipo B** está formado por una cara de empaquetamiento compacto (111), mientras que el escalón denominado **tipo A** está formado por una cara más abierta (100).

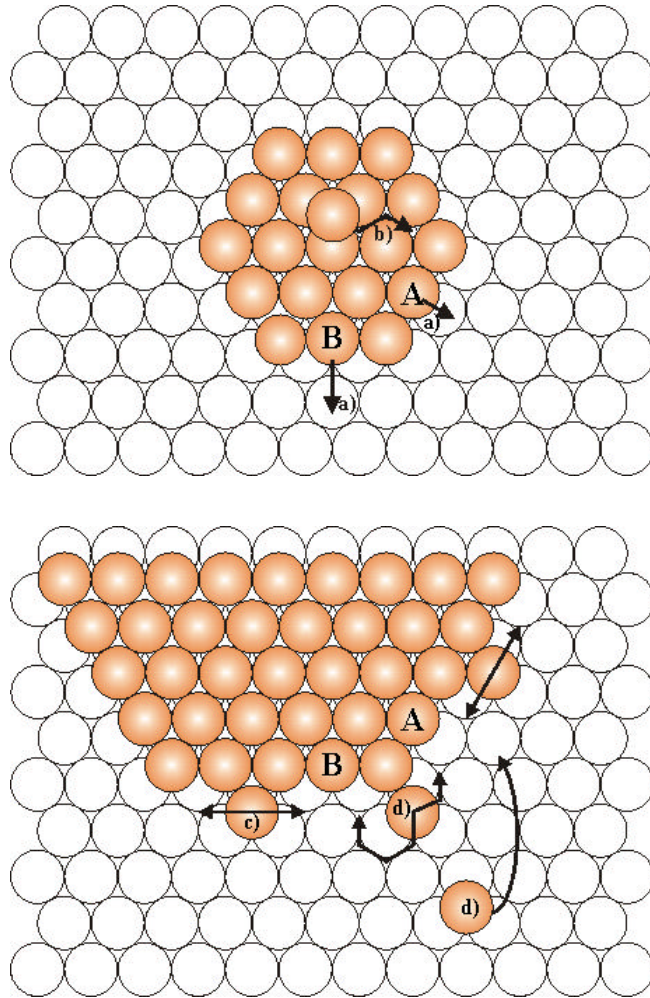


Figura 5.25: Esquema de los movimientos de difusión superficial posibles sobre una superficie (111).

Desde el punto de vista atómico, es posible distinguir varios movimientos difusivos superficiales básicos en el crecimiento homoepitaxial y que quedan indicados esquemáticamente en la Figura 5.25. Así, tenemos:

- a) Salto de un escalón y cambio de terraza (*inter-layer diffusion*). Este proceso puede acontecer tanto a través de un escalón tipo A como B. En el caso de los escalones tipo A, la energía asociada es alta y por ello no es muy frecuente. Sin embargo, en

el caso de los escalones tipo B, el movimiento difusivo está claramente favorecido, puesto que resulta muy fácil desprender un átomo hasta el hueco hcp, no así en los de tipo A, donde para arrancar un átomo éste debe pasar por encima del átomo que tiene debajo.

- b) Difusión sobre la terraza (*intra-layer diffusion*), movimiento del átomo que tiene lugar sobre una misma terraza sin superar escalón alguno.
- c) Difusión en borde (*edge diffusion*), consistente en el movimiento de átomos a lo largo del escalón, no depende del tipo de escalón y básicamente produce el engrosamiento del escalón.
- d) Difusión en esquina (*corner diffusion*) que provoca dos efectos: por una parte hace que un átomo “en esquina” preferentemente se una a los escalones tipo A, y además hace que la difusión de un átomo “hacia una esquina” termine preferentemente en un escalón tipo A.

Los procesos anteriores con distinta probabilidad de ocurrencia, con ayuda de simulaciones Monte Carlo, permiten explicar el crecimiento de distintos agregados homoepitaxiales. Así, usando sólo los procesos difusivos a) y b) se explica cómo cristales hexagonales se convierten en formas triangulares de tres puntas y lados curvos, efecto encontrado en el crecimiento desde fase vapor de Pt sobre Pt (111) [5.56]. En simulaciones en donde se hace predominar los movimientos c) y d) se produce una transición desde cristales hexagonales hasta dendritas [5.7].

Con el objetivo de intentar entender mejor el origen del crecimiento anisotrópico en los agregados de Au, se han desarrollado una serie de simulaciones Monte Carlo considerando un modelo atómico como el mencionado anteriormente. En dichas simulaciones se ha considerado la red hexagonal sobre la que difunden los adátomos de Au, así como los movimientos difusivos b) y d). Dando mayor probabilidad en todo momento a los procesos que implican movimientos b) sobre los escalones tipo B y a los movimientos d) que al unirse a escalones tipo A dan lugar a la formación de escalones tipo B. Esto ha permitido obtener imágenes de agregados dendríticos que crecen con tres direcciones preferentes y pequeñas ramas laterales como la que se muestra en la Figura 5.26.

En nuestro caso debemos subrayar que se trata de un crecimiento de Au sobre HOPG en donde las redes son diferentes y, asimismo, presentan un desajuste considerable que hace muy difícil localizar el origen de la anisotropía para la difusión superficial. Pero de lo que no

cabe duda es que nuestros resultados sólo se explican a través de la introducción de la anisotropía en uno o varios de los distintos procesos de difusión superficial. Sin embargo, el papel del sustrato juega un papel fundamental para explicar esta anisotropía. Esto podría explicar por qué no se observan crecimientos dendríticos en la electrodeposición de Au sobre carbono amorfo en condiciones experimentales similares [5.57].

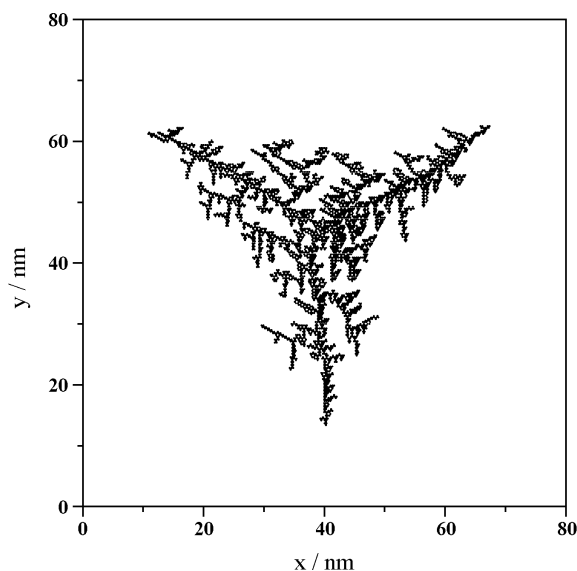


Figura 5.26: Simulación Monte Carlo del crecimiento de un agregado de Au empleando los parámetros de simulación siguientes: $P_A = 0.1$, $P_B = 1$ y $P_C = 0.1$.

5.4.6 Potencial Eléctrico y Difusión Superficial Anisotrópica

A partir de los datos experimentales acumulados, queda claro que existen unas barreras energéticas para la difusión superficial de los adátomos de Au en los bordes de los escalones que dependen del potencial aplicado, e incluso, cambian de isotrópicas a $E > 0.30$ V a anisotrópicas cuando $E < 0.30$ V. Esta última consideración implica que a potenciales inferiores a 0.30 V existen direcciones en las cuales es más fácil moverse que en otras. Esta facilidad tiene que ver únicamente con las circunstancias locales que intervienen para que un átomo salte a través de un cierto tipo de escalón, teniendo que superar para ello una menor barrera energética en relación a escalones situados en otras direcciones (Figura 5.25(a)-(b)). Este efecto es suficiente por sí solo para disparar el crecimiento de puntas estables únicamente en aquellas direcciones preferentes en las cuales las barreras son menores. La disminución del exponente p desde $2/5$ hasta $1/4$ cuando el potencial crece catódicamente, es una clara

[5.57] D.I. Lu, Y. Okawa, M. Ichihara, A. Aramata, K.I. Tanaka, *J. Electroanal. Chem.*, 406, 101 (1996).

indicación de que la altura de la barrera de energía para saltar por los escalones en ciertas direcciones ha sido aumentada [5.58].

Una explicación posible para este comportamiento puede buscarse en la adsorción específica y dependiente del potencial de los aniones Cl⁻. El potencial de carga cero para un monocristal de Au (111) es $E_{pzc} = 0.30$ V a $T = 298$ K [5.59]. Por tanto, a $E < E_{pzc}$ la adsorción de los iones cloruro está muy impedida y el comportamiento del sistema obedece fundamentalmente a la existencia de dos tipos de escalones, tal y como se ha encontrado en otros casos parecidos, como en el crecimiento dendrítico de cristales de Ag sobre Pt (111) en UHV [5.7]. Uno de estos escalones ofrece siempre una altura de barrera menor que el otro para la difusión superficial en corner y provoca el crecimiento únicamente en esas direcciones. Sin embargo, cuando $E > E_{pzc}$ se produce una notable presencia de iones cloruro adsorbidos en la interfase Au-disolución. Es bien conocido que la presencia de iones cloruro sobre monocristales de Au exalta apreciablemente el transporte de adátomos [5.60] y el movimiento de escalones [5.30]. Por ello, la presencia de Cl⁻ en los bordes de escalones disminuye todas las barreras energéticas para la difusión superficial aproximándose a un isotropismo energético (nivelación) para el movimiento en cualquier dirección sin preferencia, lo que obliga al crecimiento de cristales redondeados y con *kinks*. Esta disminución de la altura de barrera para la difusión superficial va acompañada del aumento de p desde 1/4 a 2/5, formando agregados que ya no se ramifican y que se corresponden con una disminución en su dimensión fractal desde 1.6 a 1.2. La Figura 5.27 muestra un esquema del efecto que tiene el potencial de electrodeposición en la morfología de los electrodepositos de Au sobre HOPG obtenidos a $T = 298$ K.

[5.58] P. Smilauer, D.D. Vvedenski, *Phys. Rev. B*, 52, 14263 (1995).

[5.59] A. Hamelin, *Modern Aspects of Electrochemistry*, (Conway, B. E.; White, R.M.; Bockris, J.O'M.; Editores) Vol. 16, p.1, Plenum Press, New York (1985).

[5.60] X. Gao, G.J. Edens, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 376, 21 (1994), y sus referencias.

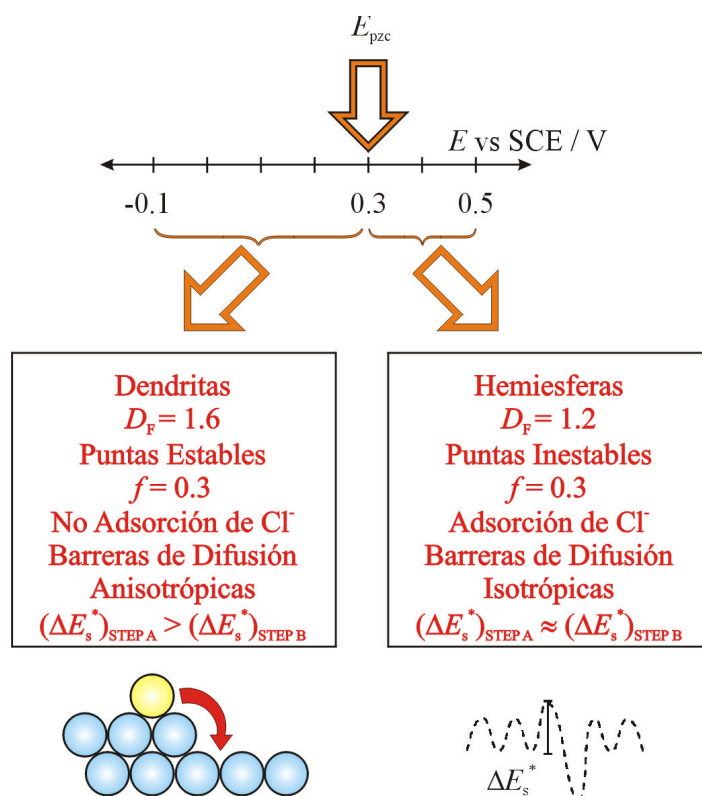


Figura 5.27: Esquema del efecto del potencial de electrodeposición en la morfología de los electrodepósitos de Au sobre HOPG.

5.5 Influencia de los Aditivos en la Electrodeposición de Au sobre HOPG

En este estudio se ha analizado la influencia que produce la adición individual de ácido cítrico y cloruro en la morfología de las islas de Au dendríticas. Los resultados muestran que la adición de pequeñas cantidades de ácido cítrico a la disolución de trabajo elimina el ramificado y promueve el crecimiento de islas redondeadas 3D, revelando las simulaciones Monte Carlo del crecimiento que este efecto puede ser explicado mediante la adsorción de moléculas en los bordes de los escalones, disminuyendo la difusión superficial de los adátomos de Au a través de los escalones B. Por otro lado, los resultados muestran que la adición de cloruro a la disolución favorece el crecimiento bidimensional y el ramificado de los agregados dendríticos. Esto último puede ser interpretado considerando que los iones cloruro adsorbidos favorecen la difusión superficial de los adátomos a través de los escalones A y B.

En el caso del ácido cítrico, se añadió a la disolución de trabajo 0.1 mM de este ácido, obteniendo una disolución de composición $5 \cdot 10^{-4}$ M $AuCl_3 \cdot HCl$ + 10^{-4} M $C_6H_8O_7$ + 0.5 M $NaClO_4$ + 10^{-2} M $HClO_4$ + $9.2 \cdot 10^{-3}$ M $NaCl$ (disolución A1), mientras que en el caso del

cloruro, se añadió 10 mM de NaCl, resultando una disolución de composición $5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ + 0.5 M NaClO_4 + 10^{-2} M HClO_4 + $1.92 \cdot 10^{-2}$ M NaCl (disolución A2). Los electrodepósitos se obtuvieron a partir de las disoluciones anteriores, a sobretensión equivalente a la empleada en ausencia de aditivo, y a una temperatura constante de 298 K.

5.5.1 Resultados Electroquímicos

Las curvas de polarización catódicas obtenidas a partir de las disoluciones A1 y A2 no muestran cambios significativos, ni en su forma ni en el valor de corriente límite, en comparación a lo obtenido en el caso sin aditivos (Figura 5.6). Sólo se aprecia en la curva de polarización catódica, en el caso de adición de cloruro, un desplazamiento de toda la curva unos 30 mV hacia potenciales más catódicos. Dado que el anión cloruro interviene en las semirreacciones (5.4) y (5.5), este desplazamiento se puede atribuir al aumento de su concentración en el medio (ley de Nernst). Tampoco se observa ningún cambio en el análisis de los transitorios de corriente obtenidos a sobretensión equivalente, lo que sugiere que no hay ninguna influencia de los aditivos en el mecanismo de electrodeposición, estando éste descrito, en ambos casos, por un mecanismo de nucleación y crecimiento bajo control del transporte de masa desde la disolución hacia la superficie del electrodo.

5.5.2 Imágenes STM en Presencia de Ácido Cítrico y Cloruro

Las imágenes STM *ex situ* de la superficie del electrodo, después de electrodepositar una carga $q = 6 \text{ mC/cm}^2$ a $E = -0.10 \text{ V}$ a partir de la disolución A1 (Figura 5.28), muestran un cubrimiento parcial del sustrato por islas de Au. Al igual que ocurre en el caso sin aditivo, las islas están distribuidas al azar sobre las terrazas de C(0001), observándose también cierta preferencia a crecer en los límites de los escalones. Sin embargo, la densidad de islas está fuertemente influenciada por la presencia de aditivo, de hecho, en este caso, N es igual a $1.7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, unas tres veces superior al caso sin aditivo. Aunque el cambio más interesante se observa en la morfología de las islas, ya que éstas dejan de presentar casi en su totalidad aspecto ramificado, sólo observándose pequeñas ramas en las islas que no evolucionan y que van adquiriendo una morfología redondeada. También se observa un aumento del crecimiento 3D en comparación con el caso sin aditivo, ya que el factor de forma f pasa de ser 0.32 ± 0.05 , en ausencia de aditivo, a 0.66 ± 0.05 , cuando el aditivo está presente en la disolución.

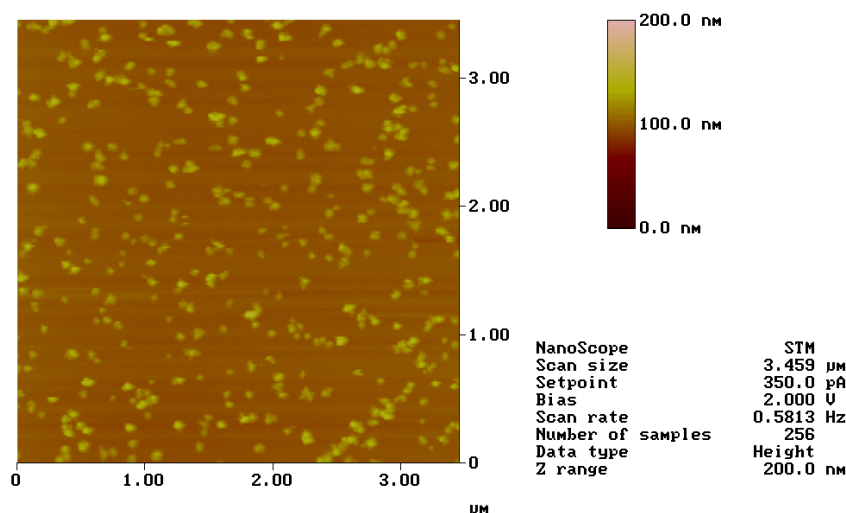


Figura 5.28: Imagen STM de núcleos de Au crecidos a $E = -0.10$ V, $q = 6$ mC cm⁻², 3.46×3.46 μm², a partir de la disolución A1.

La presencia de ácido cítrico en la disolución provoca un cambio significativo en el modo de crecimiento de las islas de Au, pasando de un crecimiento altamente anisotrópico a uno casi isotrópico. Este drástico cambio en el modo de crecimiento sugiere que la difusión superficial de los átomos de Au está considerablemente impedida en presencia de ácido cítrico, lo que produce una disminución en el tamaño promedio de las islas, un aumento de su densidad y una exaltación del crecimiento 3D.

Por otro lado, la adición de más cloruro a la disolución produce un efecto contrario en la morfología de los depósitos de Au. Las imágenes STM *ex situ* de los electrodepósitos obtenidos a partir de la disolución A2, a un potencial catódico $E = -0.13$ V y a una densidad de carga $q = 6$ mC cm⁻², muestran agregados dendríticos cuasi-bidimensionales sobre la superficie de C(0001) (Figura 5.29), que crecen con preferencia a lo largo de sus escalones. Aunque en este caso también se observan cambios significativos con respecto al caso sin aditivo.

Las imágenes STM muestran como hay una mayor tendencia hacia el crecimiento 2D y a un aumento del ramificado en los agregados, ya que el $\langle r \rangle$ de los agregados pasa a ser unos 340 nm, cantidad que duplica al caso sin aditivo, mientras que su $\langle h \rangle$ permanece prácticamente inalterada. Este hecho provoca que $f = 0.14 \pm 0.03$, lo que supone aproximadamente la mitad del valor de f en comparación con el caso sin aditivo. También la densidad de islas es alterada por la presencia de más cloruro en el medio, reduciéndose considerablemente desde $5.7 \cdot 10^8$ (sin aditivo) hasta $1.6 \cdot 10^8$ cm⁻².

Estos resultados indican claramente que a pesar de que la adición del ácido cítrico y cloruro no alteran significativamente el mecanismo de la electrodeposición de Au sobre

C(0001), las etapas de nucleación y de crecimiento, así como la morfología de las islas, sí que están fuertemente afectadas por la presencia de dichos aditivos.

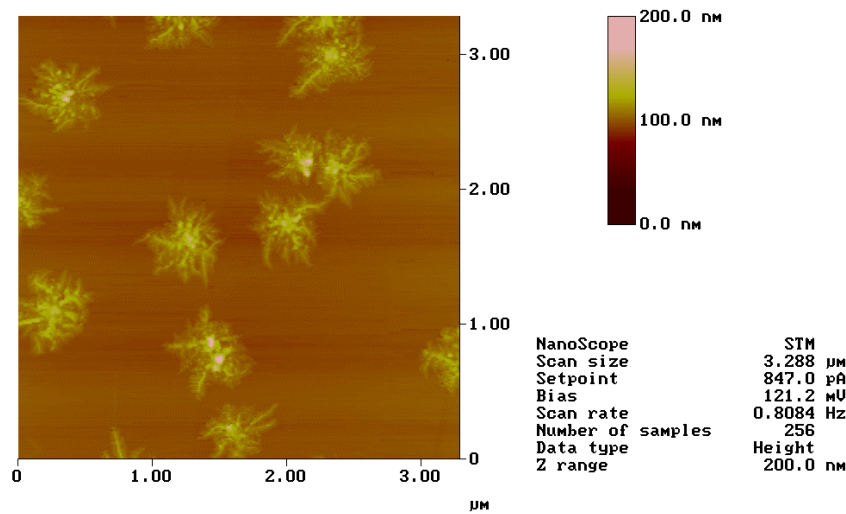


Figura 5.29: Imagen STM de núcleos de Au crecidos a $E = -0.13 \text{ V}$, $q = 6 \text{ mC cm}^{-2}$, $3.29 \times 3.29 \mu\text{m}^2$, a partir de la disolución A2.

5.5.3 Reconstrucción de Au(111) en Presencia de Ácido Cítrico

Con objeto de obtener más información sobre la movilidad superficial de los adátomos de Au, se ha estudiado, mediante STM *in situ*, cómo influye la presencia de ácido cítrico en la reconstrucción superficial de Au(111).

El fenómeno de la reconstrucción superficial de Au (ver Anexo 2) se conoce desde hace ya mucho tiempo, consistiendo en un reagrupamiento estructural de los átomos de la primera capa metálica, en contacto con la disolución, dando lugar a una disminución de la energía superficial. Este reagrupamiento puede estar provocado por un tratamiento térmico o por efecto del potencial. Las tres caras de bajo índice de Au sufren reconstrucción, incluso en el caso de Au(111) a pesar del alto grado de empaquetamiento de esta cara. La reconstrucción más característica en el caso del Au(111) es la denominada $22 \times \sqrt{3}$, la cual consiste en una ligera compresión lateral de los átomos en una de las tres direcciones 110 del 4.4%. Esto provoca que 23 átomos ocupen el espacio que le corresponderían a 22 átomos de la red sin reconstruir (1×1), sobre la superficie metálica. Así, la celda unidad de esta reconstrucción correspondería aproximadamente a 6.3 nm en la dirección más larga (Figura 5.30). Las imágenes obtenidas mediante STM, en este caso, evidencian la existencia de líneas paralelas, separadas una distancia de aproximadamente 6 nm, por toda la superficie.

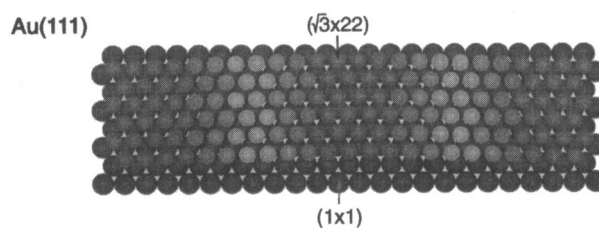


Figura 5.30: Reconstrucción $22 \times \sqrt{3}$ de Au(111).

En electroquímica, la vía más habitual de obtener superficies de Au(111) reconstruidas consiste en un calentamiento al rojo o *annealing* del cristal, mediante la llama de un pequeño mechero Bunsen durante un tiempo, que oscila entre 2 segundos y varios minutos, dependiendo del tamaño del cristal y de su estado. A continuación, el cristal se deja enfriar al aire o en presencia de N_2 o Ar. Finalmente, la superficie es transferida a la celda, pero siempre estableciendo el contacto, entre la disolución y el cristal, bajo control potencioestático, dado que un aumento del potencial por encima de 0.3 V vs SCE provocaría la eliminación total o parcial de la reconstrucción. Esto último se atribuye a la adsorción de iones o moléculas, especialmente aniones. El proceso de adsorción es energéticamente más favorable sobre superficies de estructuras más abiertas (1x1) que sobre superficies reconstruidas. De esta manera, si la diferencia de energía de adsorción sobre la superficie reconstruida y no reconstruida es lo suficientemente alta como para compensar la energía necesaria en la pérdida de la reconstrucción, en este caso la reconstrucción desaparece. Generalmente, para evitar la pérdida de la reconstrucción o *lifting*, se mantiene el potencial por debajo del E_{pzc} , siendo en el caso de la superficie reconstruida de Au(111) igual a 0.3 V vs SCE.

Cuando el potencial es aumentado por encima del E_{pzc} , la superficie reconstruida $22 \times \sqrt{3}$ desaparece inmediatamente, es decir, se produce una expansión de las posiciones atómicas de Au, lo cual origina la formación de islas monoatómicas, dada la escasa disponibilidad de espacio en la red no reconstruida. Si el proceso se invierte nuevamente, o sea, se disminuye el potencial por debajo del E_{pzc} , la superficie se vuelve a reconstruir, desaparecen las islas monoatómicas y reaparecen las líneas de la reconstrucción, pero observándose en una menor extensión y con mayor grado de desorden. La reconstrucción obtenida mediante este último procedimiento se conoce como reconstrucción inducida por el potencial. La reversibilidad de la reconstrucción $22 \times \sqrt{3}$ en el Au(111) es un hecho altamente contrastado, resultando en algunos casos un indicativo del buen funcionamiento del STM y de las adecuadas condiciones experimentales.

De la manera anteriormente citada, se prepararon superficies de Au(111) reconstruidas y se pusieron en contacto con disolución de electrolito de fondo (0.5 M NaClO₄ + 0.01 M HClO₄) a $E = 0.20$ V. Las imágenes STM de estas superficies mostraron la típicas imágenes de la reconstrucción $22 \times \sqrt{3}$, es decir, líneas paralelas separadas una distancia de aproximadamente 6 nm (Figura 5.31(a)). Como era de esperar, también se observó la eliminación de la reconstrucción y formación de islas monoatómicas al cambiar el potencial a 0.35 V (Figura 5.31(b)). Y finalmente, la vuelta a $E = 0.20$ V, mostró la rápida reaparición de la superficie reconstruida y la desaparición de las islas monoatómicas (Figura 5.31(c)). Este proceso implica el desplazamiento de átomos de Au desde los límites de las islas, su difusión superficial sobre las terrazas de Au(111), y su incorporación en la estructura superficial $22 \times \sqrt{3}$, un proceso que tiene lugar bajo control de difusión superficial de los átomos de Au.

De la misma manera, se realizaron experiencias similares pero en una disolución con una pequeña adición de ácido cítrico, 0.5 M NaClO₄ + 0.01 M HClO₄ + 0.1 mM ácido cítrico. Las imágenes STM volvieron a mostrar las imágenes de superficies reconstruidas a $E = 0.20$ V, aunque con un valor entre líneas paralelas de 8 nm, ligeramente superior al caso anterior (Figura 5.31(d)). También se volvió a observar, al cambiar el potencial hasta 0.35 V, la formación simultánea de islas monoatómicas (Figura 5.31(e)). Finalmente, a la vuelta a $E = 0.20$ V, reaparecen las líneas de reconstrucción y desaparecen las islas, pero a una velocidad mucho más lenta que para el caso sin ácido cítrico (Figura 5.31(f)). Se cuantificó la velocidad de desaparición de las islas, así como la variación del diámetro de las islas monoatómicas con el tiempo, en ambos casos, es decir, en ausencia y presencia de ácido cítrico, el resultado fue de 0.026 nm/s y 0.013 nm/s respectivamente, por lo que la dependencia del diámetro de las islas con el tiempo mostró una tendencia casi lineal.

Por lo tanto, se puede concluir que la presencia de ácido cítrico en la disolución, disminuye la difusión superficial que implica el movimiento de átomos de Au desde los límites de las islas hasta las posiciones donde tiene lugar la reconstrucción superficial $22 \times \sqrt{3}$ y viceversa. Además, el hecho de que esta influencia se manifieste incluso en islas monoatómicas puede ser un indicativo de que existe una interacción débil entre la molécula de ácido cítrico y la superficie de Au que actúa en los escalones de las islas.

Se trató de obtener imágenes de las moléculas de ácido cítrico alojadas sobre la superficie de Au, pero resultó imposible, bien debido a su propia movilidad superficial o por el hecho de que la punta interactúa con las moléculas desordenándolas y eliminándolas de la

superficie. Sin embargo, la red atómica de Au(111) sobre las terrazas se obtuvo sin ningún problema.

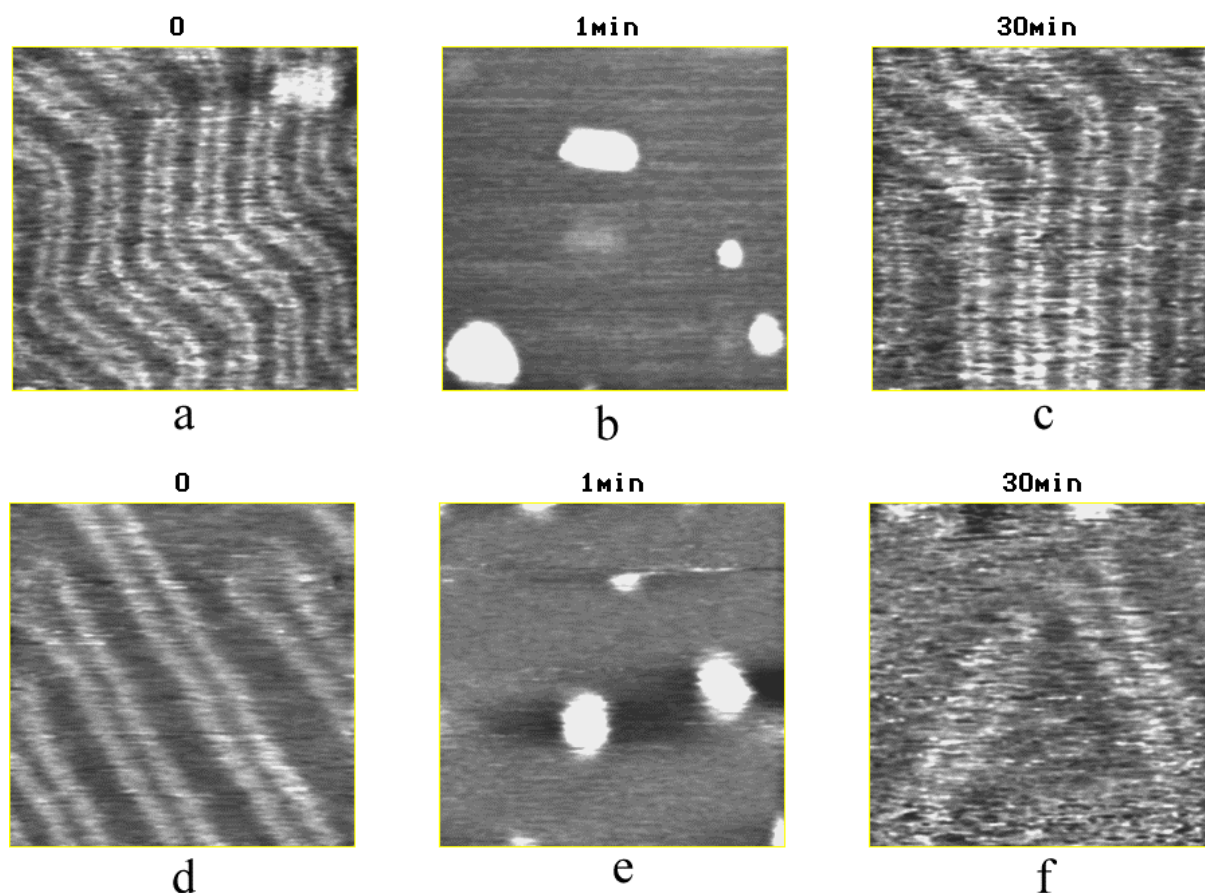


Figura 5.31: Secuencia de imágenes STM ($38 \times 38 \text{ nm}^2$) de la reconstrucción superficial $(1 \times 1) \text{ Au}(111) \leftrightarrow (22 \times \sqrt{3}) \text{ Au}(111)$ en disolución de $0.5 \text{ M NaClO}_4 + 0.01 \text{ HClO}_4$ (a) $E = 0.20$, $t = 0$, (b) $E = 0.35 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min}$. (c) $E = 0.20 \text{ V}$, $t = 30 \text{ min}$. Secuencia de imágenes STM ($25 \times 25 \text{ nm}^2$) en disolución de $0.5 \text{ M NaClO}_4 + 0.01 \text{ HClO}_4 + 0.1 \text{ mM ácido cítrico}$ (d) $E = 0.20$, $t = 0$, (e) $E = 0.35 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min}$. (f) $E = 0.20 \text{ V}$, $t = 30 \text{ min}$.

5.5.4 Influencia del Ácido Cítrico en el Crecimiento de Islas de Au

Las imágenes STM *ex situ* de los agregados de Au, obtenidos a partir de disoluciones que contienen ácido cítrico, mostraron islas con poca tendencia en el crecimiento de ramas, pero con una exaltación en el crecimiento 3D, $f = 0.66 \pm 0.05$. Además, las imágenes STM *in situ* del proceso de reconstrucción $\text{Au}(111) \leftrightarrow (22 \times \sqrt{3}) \text{ Au}(111)$ demostraron que el ácido cítrico a bajas concentraciones se adsorbe preferentemente en los bordes de las islas de Au. De esta manera, la adsorción de moléculas de ácido cítrico producen un aumento de las barreras energéticas para la difusión superficial de los adátomos de Au entre las terrazas y en las esquinas, resultando indistinguibles los escalones del tipo A y B, lo que produce un crecimiento de islas menos ramificadas. El proceso de difusión superficial a través de un

escalón, por parte de un átomo de Au, implica inicialmente una disminución gradual del número de coordinación al pasar de la terraza superior a la inferior, para posteriormente aumentar y acomodarse en una posición más estable en la terraza inferior [5.51]. Estos cambios en el número de coordinación implican primero una ruptura de enlaces laterales y luego la formación de nuevos enlaces. La adsorción de ácido cítrico en los bordes de los escalones interfiere en el flujo descendente de átomos a través de los escalones, aumentando la energía de activación del proceso, lo cual explica la mayor tendencia en el crecimiento 3D, además, dado que la adsorción tiene lugar prácticamente en la misma medida en los diferentes escalones, se produce una igualación en las barreras energéticas para la difusión superficial para los diferentes escalones, dando lugar a un crecimiento de islas más isotrópico. Al igual que ocurre en la difusión superficial de átomos de Au sobre Au en presencia de piridina [5.61], un aumento en la energía de activación para la difusión superficial de átomos, debe dar lugar a menores valores del coeficiente de difusión superficial, D_s .

5.5.5 Influencia del Cloruro Sódico en el Crecimiento de Islas de Au

Una situación contraria a la anterior tiene lugar cuando el crecimiento de islas de Au tiene lugar en presencia de un exceso de cloruro sódico. Desde hace tiempo se conoce de muchos casos donde el cloruro promueve la ruptura del enlace Au-Au [5.30]. En este caso, en contraste a lo que sucede en presencia de ácido cítrico, las islas de Au crecen con una morfología dendrítica cuasi-bidimensional, es decir, no desaparece el crecimiento de ramas, incluso aumenta, y se observa una tendencia hacia el crecimiento bidimensional. La presencia de iones cloruro, adsorbidos en los bordes de los escalones, favorece el movimiento de difusión superficial de los átomos de Au a través de los escalones, gracias a la formación de cloro-complejos de Au superficiales. Esto provoca una disminución de las barreras de energía de activación para la difusión superficial de los átomos, en los dos tipos de escalones, aumentando la tendencia al crecimiento 2D, tal y como fue observado $f = 0.14 \pm 0.03$, pero al mismo tiempo habilita el crecimiento anisotrópico dado que no hay igualación en las barreras energéticas.

5.5.6 Factor de Forma y Energía de Activación para la Difusión Superficial

El factor de forma f , obtenido a partir de las secciones transversales de los agregados, parece ser independiente del valor de carga q depositada, al menos en el rango de q empleado

[5.61] C. Alonso, R. C. Salvarezza, J. M. Vara, A. J. Arvia y A. M. Baró, *Electrochim. Acta*, 35, 1331 (1990).

en este estudio. Así, los valores de f obtenidos resultaron ser constantes durante el crecimiento de las islas, indicando en todos los casos que la velocidad de crecimiento en la dirección longitudinal y vertical permanecen constantes. Los movimientos de difusión superficial en una red hexagonal, que tienen lugar en las terrazas, escalones y esquinas, contribuyen en la relajación superficial según la dirección longitudinal.

Para tratar este problema, se deben considerar datos de diferentes fuentes. Primero, se ha establecido que los valores de D_s para átomos de Au sobre superficies de Au disminuyen con la adsorción de moléculas orgánicas, tal y como ocurre con el ácido cítrico, y aumentan con la adsorción de iones que forman complejos metálicos, como ocurre en el caso de iones cloruro para el Au. Segundo, los cálculos para el crecimiento dendrítico bajo control difusivo para Au(111) y Ag(111) desde fase vapor, los cuales han sido realizados mediante la teoría media efectiva o *Effective Medium Theory* (EMT) para obtener información de los procesos de relajación que tienen lugar en el perímetro de las islas, proporcionan información sobre las barreras de energía de activación para la difusión superficial sobre las terrazas, diferentes tipos de escalón, y esquinas.

Consideremos la expresión para D_s en términos de ΔE_s^* , la energía de activación para la difusión superficial de los átomos de Au [5.62],

$$D_s = D_0 \exp(-\Delta E_s^* / RT). \quad (5.6)$$

A partir de la ecuación (5.6), y considerando un valor de $\Delta E_s^* \approx 11$ kcal/mol, valor estimado a partir de datos obtenidos en ausencia de aditivos a la disolución (ver sección 5.6), se obtiene que $D_s \approx 10^{-4}$ cm²/s. Dicho valor se aproxima a los obtenidos en el caso de difusión sobre superficies metálicas a temperatura ambiente [5.63, 5.64]. El análisis de secciones transversales de las ramas de las islas de Au, aquellas formadas a partir de la disolución en ausencia de aditivos, mostró un valor de $f = 0.32 \pm 0.05$, valor que es consistente con el crecimiento de patrones 3D ramificados. Por tanto, el valor de f representaría la diferencia en la energía de activación para la difusión superficial anisotrópica, causada por la existencia de escalones tipo A y B, es decir, entre la energía de activación para la difusión superficial que implica el salto del escalón A y que favorece el crecimiento 3D, y la energía de activación

[5.62] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, en *The Theory of Rate Processes*; McGraw-Hill: New York and London, 480 (1941), A. J. Arvía, S. L. Marchiano, en *Los Fenómenos de Transporte en Electroquímica*; Comisión de Investigaciones Científicas: Provincia de Buenos Aires, 251 (1971).

[5.63] R. Gomer, *Rep. Prog. Phys.*, 53, 917 (1990), I.I. Suni, E. G. Seebauer, *Surf. Sci. Lett.*, 301, L235 (1994).

[5.64] K. Kyuno, G. Ehrlich, *Surf. Sci.*, 437, 29 (1999).

correspondiente al escalón B que favorece el desarrollo de ramas. La diferencia de energía de activación de los dos procesos puede ser estimado a partir de la siguiente relación:

$$f_I \approx \exp(\Delta(\Delta E_s^*) / RT) \approx 0.32, \quad (5.7)$$

de donde se puede evaluar la diferencia de energía de activación para la difusión superficial entre el proceso de crecimiento 3D y el ramificado, $\Delta(\Delta E_s^*)$, en aproximadamente 0.69 kcal/mol. Este valor estimado se aproxima a la diferencia de energía de activación encontrada para la difusión superficial de átomos de Au hacia los escalones A y B a través de las esquinas ($\Delta E_{s(A)}^* - \Delta E_{s(B)}^* = 1.61$ kcal/mol), valores obtenidos a partir de cálculos empleando la teoría del medio efectivo (EMT) [5.7,5.65]. A pesar de que estos valores han sido calculados para la interfase metal/vapor, no para interfases electroquímicas, dichos valores apuntan que en nuestro caso el crecimiento de ramas en las islas está en gran medida determinado por la difusión en esquina, como ya se ha indicado [5.7].

Por otro lado, el análisis de las secciones transversales de las islas de Au, obtenidas en presencia de ácido cítrico, conducen a un valor de $f_{II} = 0.66 \pm 0.05$. Se ha observado que la presencia de moléculas adsorbidas disminuye el valor del D_s de los adátomos de Au en los agregados [5.62]. Esto es cierto en el caso las islas de Au obtenidas a partir de la disolución A1, considerando la adsorción competitiva de iones cloruro y de moléculas de ácido cítrico. En este caso, el aumento de la altura de la barrera de energía de activación para la difusión superficial de los adátomos de Au, originada por la presencia de ácido cítrico, puede ser estimada de la relación f_I/f_{II} que representaría la relación de velocidades de relajación para la difusión superficial en las disoluciones sin aditivos y A1. Así, a flujo constante, la relación f_I/f_{II} representa la diferencia en la energía de activación para la difusión superficial de adátomos de Au en ambas disoluciones, resultando:

$$f_I / f_{II} = 0.5 \approx \exp\left(-(\Delta E_{s(II)}^* - \Delta E_{s(I)}^*) / RT\right), \quad (5.8)$$

de donde se obtiene que $\Delta(\Delta E_s^*) \approx 0.5$ kcal/mol. Esto implica un descenso en el valor del D_s debido a la presencia de ácido cítrico, lo cual está cuantitativamente de acuerdo con la diferencia en las energías de activación, tanto para la formación de islas de Au como de Ag, calculadas desde la teoría media efectiva al considerar los escalones tipo A y B [5.7, 5.65]. Desafortunadamente, la información numérica obtenida en este estudio no fue suficiente para determinar de una manera precisa los parámetros cinéticos relacionados con estos procesos superficiales.

[5.65] H. Brune, H. Roeder, C. Boragno, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 1965 (1994).

Finalmente, la situación opuesta la encontramos cuando está presente un exceso de iones cloruro en la disolución. En este caso, se observa un descenso en la altura de la barrera de energía de activación para la difusión superficial de adátomos de Au, obteniéndose un valor de $f_{\text{III}} = 0.14 \pm 0.03$, que indica la tendencia hacia la formación de islas prácticamente 2D. Ahora la relación $f_{\text{I}}/f_{\text{III}}$ nos conduce a un valor de $\Delta(\Delta E_s^*) \approx -0.6$ kcal/mol, es decir, una baja barrera de energía para la difusión superficial de los adátomos de Au a través de los escalones, lo cual favorece el crecimiento radial, independientemente del tipo de escalón. Por tanto, los diferentes movimientos de difusión superficial en esquina para los escalones A y B promueven el crecimiento dendrítico. En este caso, a partir de los valores de $\Delta E_{\text{A-c}}^* = 3.36$ kcal/mol y $\Delta E_{\text{B-c}}^* = 2.32$ kcal/mol [5.7] se obtiene:

$$f_{\text{III}} \approx \exp(-(3.36 - 2.32) / RT) \approx 0.14, \quad (5.9)$$

valor que está completamente de acuerdo con el valor obtenido experimentalmente y que evidencia que la dirección de crecimiento de las islas está ampliamente determinada por la difusión superficial en esquina.

Con todo el análisis mostrado, la formación de islas de Au puede ser descrita como una situación intermedia entre dos casos límites; el desarrollo de islas 2D con $f_{\text{I}} \rightarrow 0$ y energía de activación baja, y el crecimiento de islas 3D cuasi-simétricas con $f_{\text{II}} \rightarrow 1$ y energía de activación isotrópica, para la difusión superficial de adátomos de Au.

5.6 Influencia de la Temperatura y el Flujo en la Electrodeposición de Au sobre HOPG

En esta sección se mostrará la influencia que tiene la velocidad de transporte de masa iónica (j_L) y la temperatura (T) en la electrodeposición de Au sobre C(0001). Se ha estudiado dicha dependencia empleando disoluciones acuosas de diferentes concentraciones c_{Au} de AuCl_4^- , y en el rango de temperatura $275 \text{ K} \leq T \leq 313 \text{ K}$. A temperatura constante, se ha observado que la densidad de islas de Au (N) aumenta según $N \propto j_L^X$, con $X = 0.69 \pm 0.03$ (Figura 5.37), mientras que a j_L constante, el valor de N disminuye a medida que T aumenta, siguiendo una relación tipo *Arrhenius*. Los datos cinéticos siguen siendo consistentes con un mecanismo de crecimiento que implica difusión superficial de adátomos de Au, desde la parte central de las islas hasta las puntas de las ramas. A partir de la dependencia N con T a j_L constante, se obtiene que la energía de activación para la difusión superficial de adátomos de Au, ΔE_s^* , es igual a 11 kcal/mol. Este valor es sólo ligeramente inferior que el valor de

$\Delta E_s^* = 14$ Kcal/mol encontrado para la difusión superficial de átomos de Au en disoluciones ácidas en ausencia de cloruro.

5.6.1 Resultados Electroquímicos

En la Figura 5.30 se muestran las curvas de polarización catódicas (j vs E) en el rango de temperatura $275 \text{ K} \leq T \leq 313 \text{ K}$ para la electrodeposición de Au sobre C(0001), a $\nu = 0.001$ V/s desde $E = 0.90$ V. Se observa una densidad de corriente catódica neta para $E < 0.76$ V. Como ya se ha indicado, la densidad de corriente inicial está relacionada con el proceso de nucleación del oro sobre los sitios activos del C(0001) de acuerdo a la reacción (5.4). Posteriormente, estos núcleos crecen por incorporación de átomos de Au electrodepositados bien sobre el sustrato o directamente sobre la superficie de las islas de Au según la reacción (5.5).

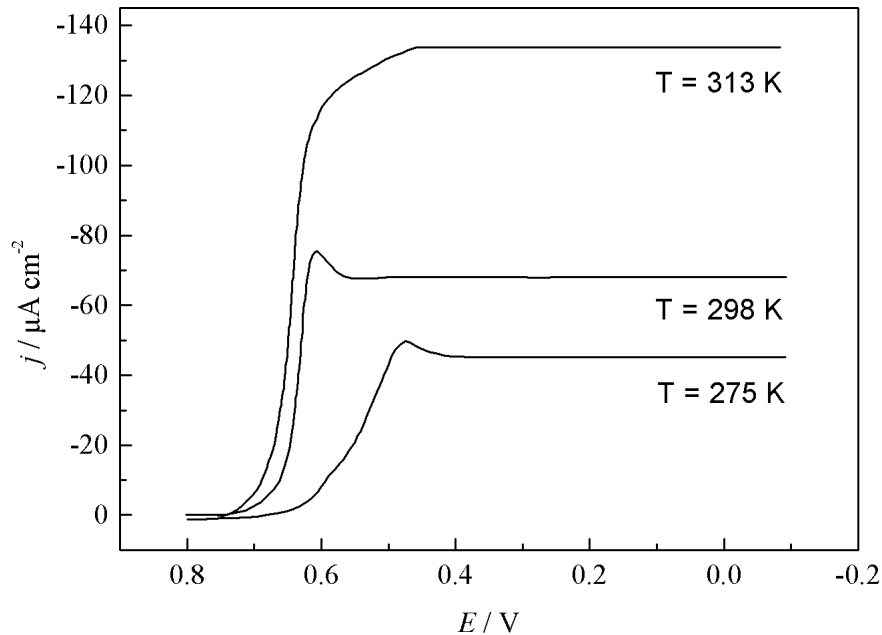


Figura 5.30: Curva de polarización catódica de la electrodeposición de Au sobre HOPG a diferentes temperaturas y a 0.001 V/s.

El potencial estándar de la reacción (5.5) en la disolución de trabajo es $E^\circ = 0.76$ V, y su coeficiente de temperatura isotérmico es $dE^\circ/dT = -0.63 \times 10^{-3}$ V/K [5.31]. En todos los casos, la corriente catódica alcanza un valor límite j_L en un amplio rango de potencial.

Para $T < 313$ K, la corriente límite catódica está precedida por un pico de corriente típico de una reacción electroquímica controlada por transporte de masa. A medida que T aumenta, la pendiente de la parte inicial de la curva j vs E aumenta y el potencial del pico se desplaza positivamente.

La influencia de la concentración de AuCl_4^- (c_{Au}) en j_L se ajusta a la ecuación (5.1) dada para un proceso electroquímico controlado por transporte de masa. Según dicha ecuación, el valor de j_L puede ser ajustado adecuadamente mediante el valor de c_{Au} .

La dependencia de la temperatura en j_L se ajusta a un comportamiento tipo Arrhenius, de manera que de la representación de $\ln j_L$ vs $1/T$ se obtiene una línea recta (Figura 5.31). De la pendiente de dicha recta se obtiene la energía de activación experimental para el proceso electroquímico global, obteniéndose un valor de $\Delta E^* = 3.8 \pm 0.2$ Kcal/mol. En este caso, este valor representa la energía de activación para la difusión de un reactivo en disolución (ΔE_D^*) [5.63].

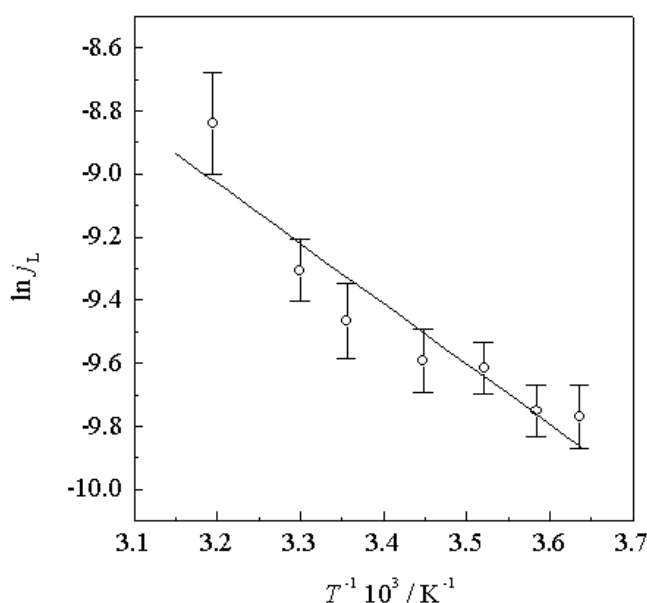


Figura 5.31: Comportamiento tipo Arrhenius para j_L .

5.6.2 Análisis de las Imágenes STM

Morfología de las Islas de Au

Las imágenes STM *ex situ* de la superficie del electrodo, obtenidas después de la electrodeposición de $q = 6$ mC/cm², a partir de una disolución de $c_{\text{Au}} = 5 \times 10^{-4}$ M, a $T = 275$ K ($j_L = 0.04$ mA/cm²) (Figura 5.32(a)) y a $T = 298$ K ($j_L = 0.06$ mA/cm²) (Figura 5.32(b)), muestran el sustrato C(0001) parcialmente cubierto por islas de oro, distribuidas aleatoriamente, y con tamaño y forma uniformes. Cada isla está constituida por una parte central más elevada y redondeada, y unas ramas dendríticas a 120°. La forma de estas islas es consistente con la formación de facetas cristalinas Au(111). La sección transversal de una de

estas ramas (Figuras 5.33(a)-(b)) revela una secuencia de terrazas de uno y dos átomos de Au de altura, que descienden desde la parte central hasta la punta de las ramas.

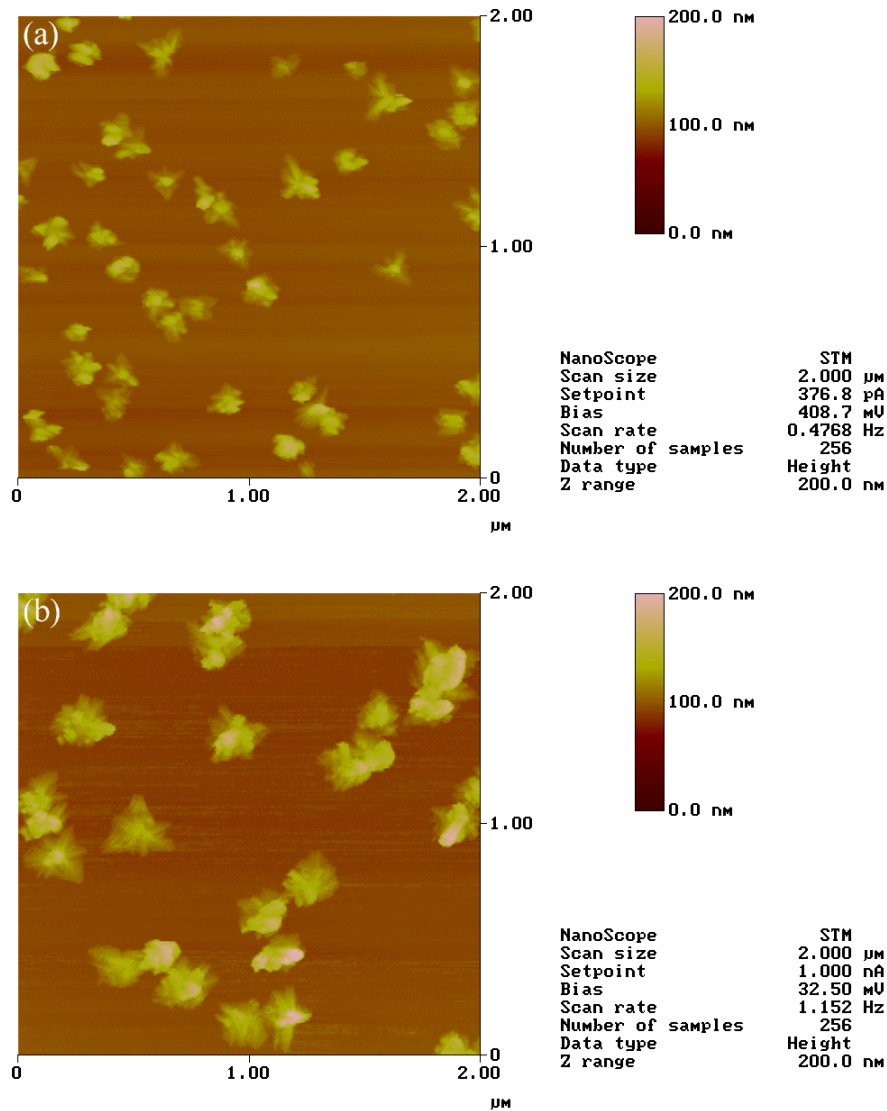


Figura 5.32: Imágenes STM de islas de Au, $E = -0.10$ V, $q = 6$ mC/cm², 2×2 μm^2 , (a) $T = 275$ K y (b) $T = 298$ K.

Una sección transversal típica de una de estas islas, a lo largo de una de sus ramas, muestra que una isla puede ser descrita correctamente en los siguientes términos (Figura 5.34): la longitud de la rama mayor (l), el radio de la isla (r), el ancho de la rama (w), su pendiente (ϕ), y la altura máxima del núcleo central (h). El valor de $\langle r \rangle$ se ha estimado como el valor promedio desde la parte central hasta la punta de la rama más larga, y ϕ es definido como el ángulo promedio entre el plano del sustrato y el plano constituido por la superficie de la rama desde la punta. A E y q constante, todos estos parámetros dependen de T . Así, para $c_{\text{Au}} = 5 \times 10^{-4}$ M y $q = 6$ mC/cm², a medida que T aumenta desde 275 K a 313 K, el valor

promedio de r ($\langle r \rangle$) aumenta, mientras que $\langle \phi \rangle$, el valor promedio de ϕ disminuye (Figura 5.33). Los pequeños valores de $\langle \phi \rangle$, y el hecho de que $\langle r \rangle > \langle h \rangle$ indican que durante el crecimiento de la dendrita $d\langle r \rangle/dt > d\langle h \rangle/dt$. Y para una q dada, la relación $\langle r \rangle/\langle w \rangle$ permanece constante, independientemente de T .

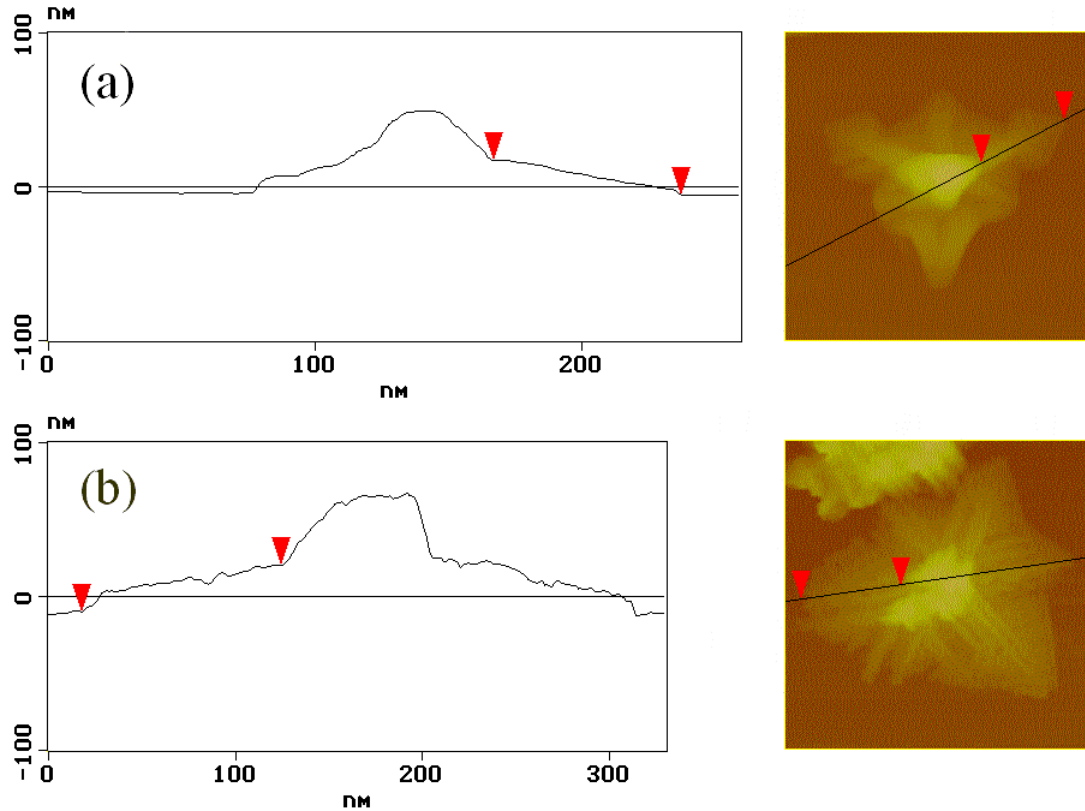


Figura 5.33: Secciones transversales de islas de Au obtenidas a $E = -0.10$ V, $q = 6$ mC/cm², 2×2 μm^2 , (a) $T = 275$ K y (b) $T = 298$ K.

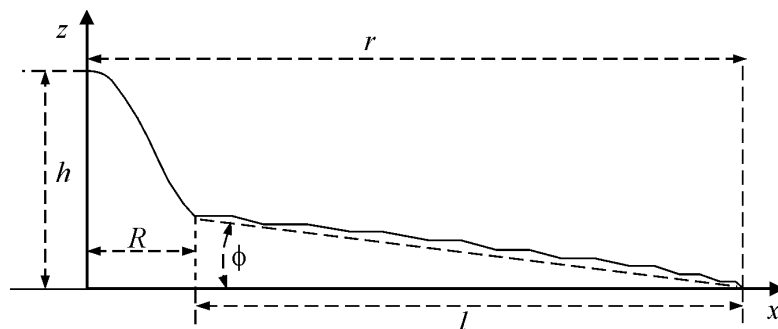


Figura 5.34: Esquema de la rama de una dendrita. Se muestran los parámetros geométricos utilizados en el texto.

Las islas ramificadas también han sido observadas durante la deposición de Au sobre C(0001) en fase vapor [5.19, 5.20]. Sin embargo, en este caso, las islas son perfectamente

bidimensionales, con un $\langle\phi\rangle \approx 0$ [5.66]. Esta diferencia entre las islas depositadas en fase vapor y las electrodepositadas sobre C(0001) puede ser explicada mediante diferentes cinéticas de crecimiento. Así, la cinética de las islas de oro depositadas sobre C(0001) en fase vapor está determinada por la reacción de superficie, mientras que la electrodeposición de islas de oro sobre el mismo sustrato está gobernada por la transferencia de masa desde la disolución. En este caso, el crecimiento normal al sustrato está favorecido, principalmente en la parte central de las islas, dando lugar a valores de ϕ diferentes de cero [5.1].

Para todos los valores de T y $q < 0.6 \text{ mC/cm}^2$, las islas de oro pueden ser descritas como objetos cuasi-esféricos, compactos, que se ajustan a la geometría euclidiana. Sin embargo, para $q > 0.6 \text{ mC/cm}^2$ las islas son ramificadas, solo siendo descritas satisfactoriamente mediante la geometría fractal. Así, estas islas pueden ser analizadas como objetos 2D, evaluando su dimensión fractal con el método de la relación perímetro-área (P - A) [5.49]. Como ya se ha señalado anteriormente, este método consiste en trazar secciones transversales a cada isla, paralelamente al plano del sustrato, a una altura determinada (h_c), medida desde la superficie del sustrato. Este procedimiento se repite para un número determinado de valores de h_c , obteniendo así islas 2D de las que podemos determinar el perímetro y el área que ocupa cada isla. La relación P vs A se ajusta a la siguiente proporcionalidad:

$$\log P \propto (D_F / 2) \log A, \quad (5.10)$$

donde D_F es la dimensión fractal del objeto. A partir de este método, cuando $h_c \rightarrow 0$, todas las ramas son incluidas en la isla 2D, y se obtiene un valor de $D_F = 1.6 \pm 0.1$. Sin embargo, cuando $h_c \rightarrow h_M$ sólo la parte central de la isla es analizada, y se obtiene que la $D_F \rightarrow 1$, lo que quiere decir que la parte central de las islas se aproxima a un objeto euclidiano.

Evolución del Tamaño de las Islas de Au

Los resultados experimentales obtenidos a partir de la electrodeposición, a diferentes T y $c_{\text{Au}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, muestran que el radio promedio ($\langle r \rangle$) de las islas de Au se ajusta a una ley cinética del tipo $\langle r \rangle \propto t^n$, con $n = 0.25 \pm 0.05$ (Figura 5.35(a)). Esta relación nos indica que en el proceso de crecimiento, la difusión superficial de los adátomos de Au que se unen a los bordes de las islas juega un papel importante.

[5.66] B. B. Blum, R. C. Salvarezza, A. J. Arvía, en preparación.

Por otro lado, el valor promedio de la altura de las islas $\langle h \rangle$, sigue también una ley del tipo $\langle h \rangle \propto t^p$, donde p es dependiente de la temperatura (Figura 5.35(b)), variando p desde 0.25 ± 0.05 para $T = 303$ K hasta 0.50 ± 0.05 para $T = 275$ K. Este incremento en el valor de p a medida que disminuye T , sugiere una disminución en la longitud de difusión de los átomos de Au descargados directamente sobre la superficie de islas de oro preexistentes. Por tanto, el factor de forma $f = \langle h \rangle / \langle r \rangle$ aumenta a medida que la T disminuye de 313 K a 275 K, dando lugar a la formación de islas de aspecto rugoso (Figura 5.35(c)).

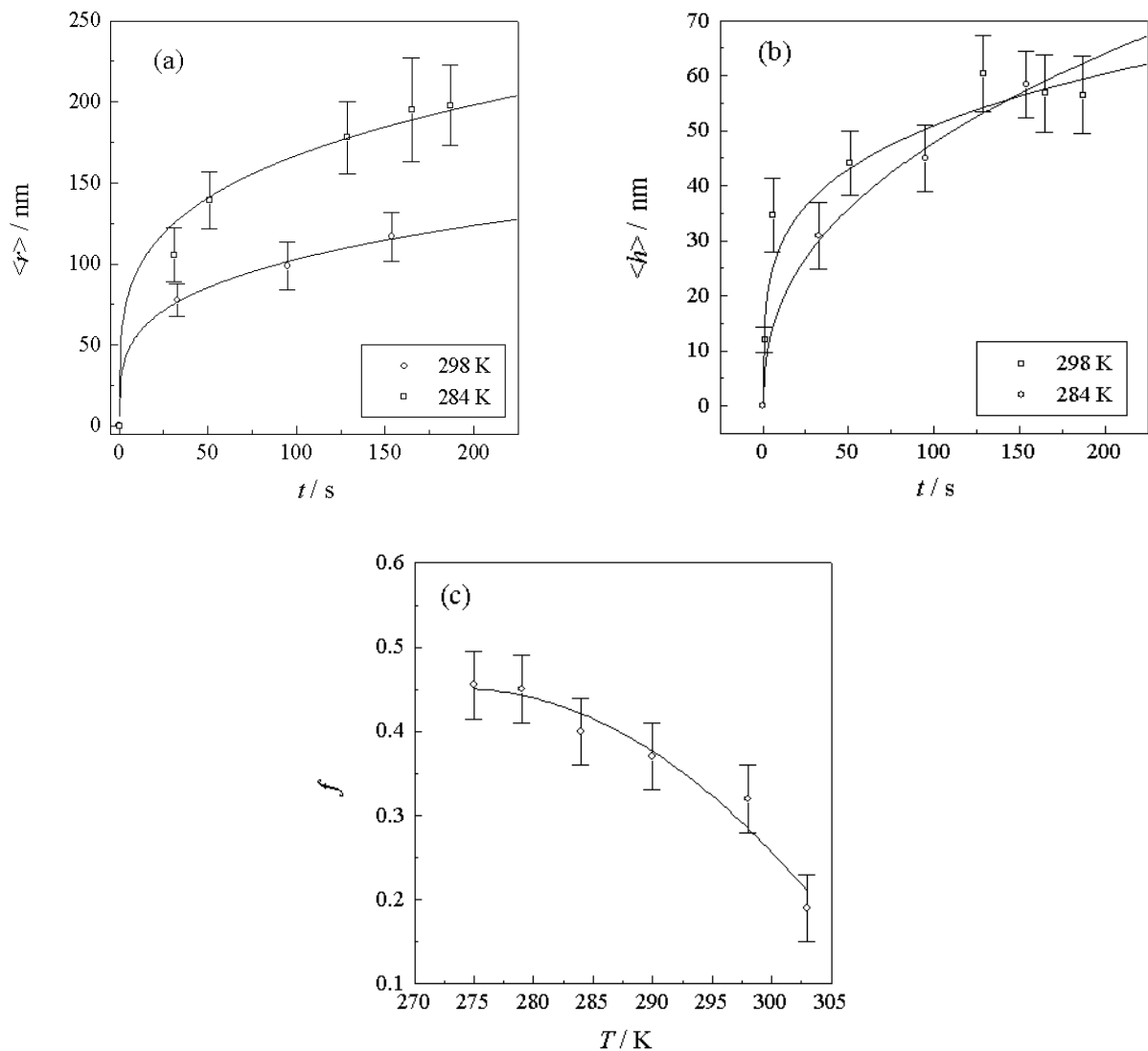
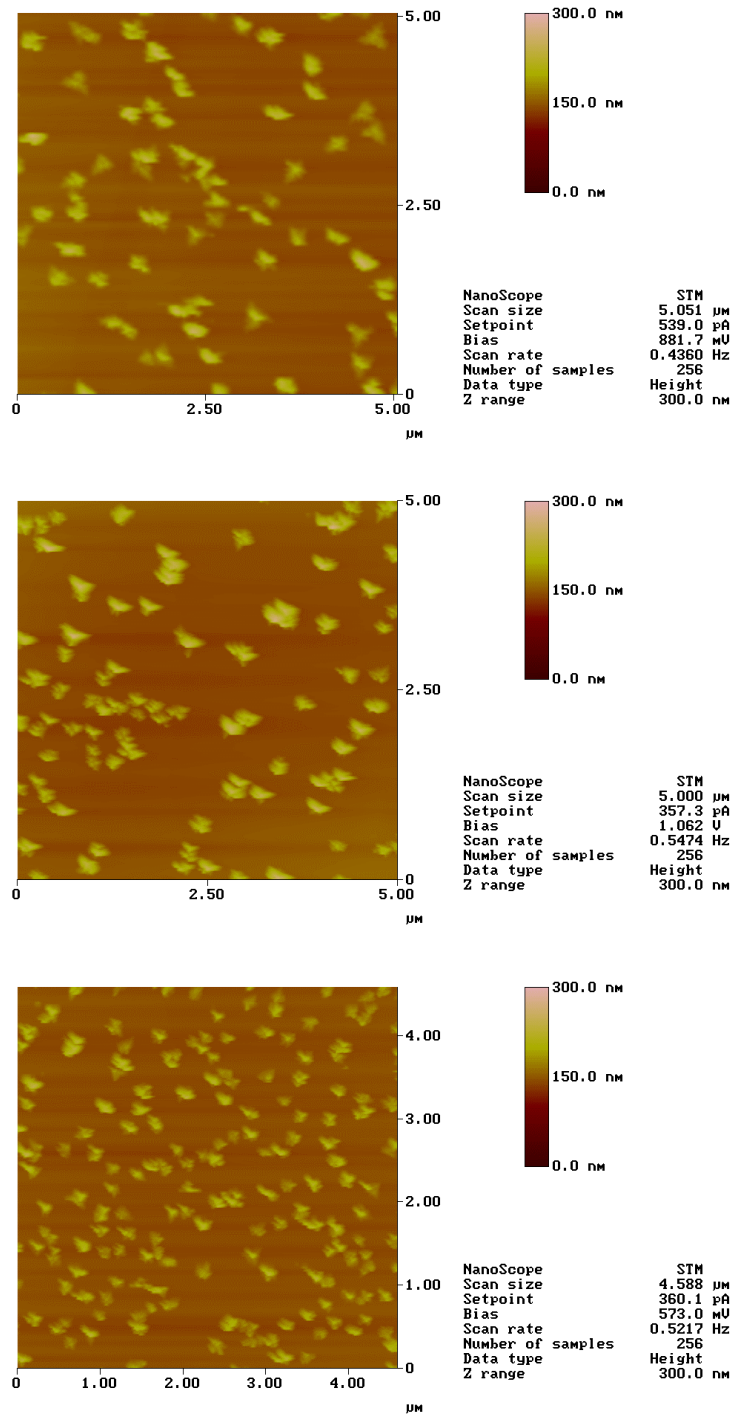


Figura 5.35: Gráficas (a) $\langle r \rangle$ vs. t a $T = 284$ K y $T = 298$ K, (b) $\langle h \rangle$ vs. t a $T = 284$ K y a $T = 298$ K, (c) f vs. T a $q = 6$ mC/cm² y $E = -0.10$ V.

Densidad de Islas de Au

Las imágenes STM muestran cómo la densidad de islas de Au sobre C(0001) depende de j_L y T (Figuras 5.36(a)-(c)). Así, a $T = 298$ K, N aumenta con j_L , según $N \propto j_L^X$ con

$X = 0.69 \pm 0.03$ (Figura 5.37(a)). Por otro lado, para $c_{Au} = 5 \times 10^{-4}$ M y $q = 6$ mC/cm², N disminuye exponencialmente con T (Figura 5.37(b)).



Figuras 5.36: Imágenes STM de agregados de Au, $q = 6$ mC/cm² y 5×5 μm², obtenidos a diferentes c_{Au} y T . (a) $5 \cdot 10^{-5}$ M y 298 K, (b) $5 \cdot 10^{-4}$ M y 275 K, (c) $5 \cdot 10^{-4}$ M y 298 K.

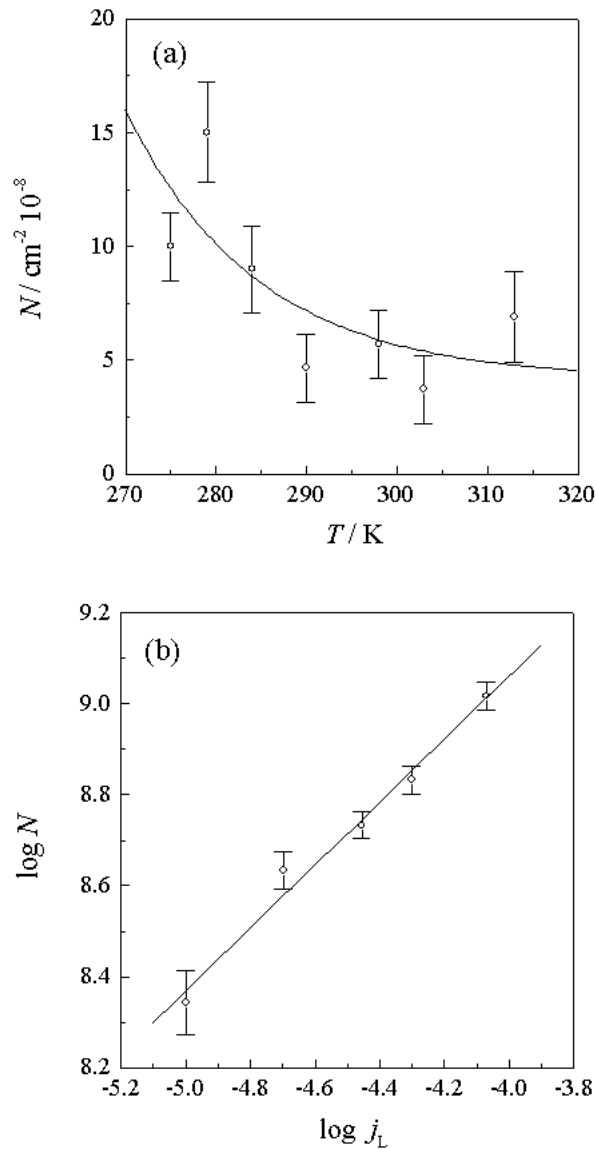


Figura 5.37: Gráficas (a) N vs. T y (b) $\log N$ vs. $\log j_L$, obtenidas a $q = 6 \text{ mC/cm}^2$.

5.6.3 Determinación de la Barrera de Energía para la Difusión Superficial de Adátomos de Au durante la Electrodeposición de Au sobre C(0001)

Posibles Contribuciones al Crecimiento Electroquímico de las Islas de Au

Las primeras etapas del crecimiento electroquímico de las islas de Au sobre C(0001), implican el transporte de las especies electroactivas desde el seno de la disolución a la superficie de C(0001), luego tiene lugar la descarga de éstas, preferentemente en los defectos del C(0001) [5.32], dando lugar a núcleos (reacción (5.4)), y a continuación los núcleos crecen, dando lugar a islas distribuidas aleatoriamente (reacción (5.5)).

En el proceso de crecimiento podemos distinguir dos etapas, una cuando $q < 0.6$ mC/cm², y otra cuando $q > 0.6$ mC/cm². En la primera de las etapas se originan islas de Au compactas, mientras que en la segunda se obtienen islas de Au(111) ramificadas con $D_F = 1.6$.

Si suponemos que la descarga de los iones AuCl₄⁻ sobre C(0001) es menos eficiente que sobre Au(111), el origen del ramificado se deberá principalmente a la difusión de los adátomos de Au que se depositan sobre la parte central de las islas y difunden hasta la punta de la dendrita. Este proceso implica la difusión de los adátomos de Au a través de terrazas Au(111) separadas por escalones monoatómicos. Pero debemos recordar que la difusión superficial de los adátomos sobre caras cristalinas (111) es asimétrica, como consecuencia de la existencia de dos tipos de escalones, lo que da lugar a la formación de dendritas. Por tanto, la difusión de una terraza a otra da lugar al crecimiento de ramas, y a su vez de ramas secundarias.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, en ausencia de barreras energéticas en los límites de los escalones se producirían islas completamente bidimensionales. Sin embargo, si existen barreras energéticas asimétricas en los bordes de los escalones para la difusión superficial se originan dendritas y la velocidad de crecimiento de las islas está controlada por el crecimiento vertical. En nuestro caso, el hecho de que los valores de D_F , la relación $\langle r \rangle / \langle w \rangle$, y la dependencia $\langle r \rangle \propto t^{1/4}$, sean independientes de la temperatura, es una clara señal de que el mecanismo de ramificado de las islas de Au sobre C(0001) no depende de la temperatura en el rango estudiado.

Barreras de Energía para la Difusión Superficial de Adátomos de Au

La velocidad de desplazamiento de los adátomos de Au desde la parte central de las islas hasta la punta de las ramas, está determinada por las diferentes barreras energéticas durante la difusión superficial de los adátomos (Figura 5.38). La energía de activación para la difusión superficial, ΔE_s^* , es el resultado global de la suma de la energía de difusión en terraza, ΔE_d^* , la energía de difusión desde el *kink*, ΔE_k^* , y de la energía adicional necesaria para superar el escalón o barrera Schwoebel, ΔE_b^* . Estas barreras impuestas en la difusión de una terraza a otra, limitan la difusión de los adátomos de Au [5.54].

Si consideramos la topografía de las islas de oro, la acumulación de átomos de oro en su parte central está favorecida, ya que la reacción electroquímica controlada por transferencia de masa tiene lugar preferentemente sobre las protuberancias de menor valor local del espesor de la capa de difusión (δ). Por tanto, durante la electrodeposición de Au, la concentración superficial de adátomos de oro (c_{ad}) varía gradualmente, desde un valor máximo en las

regiones centrales de las islas hasta ser prácticamente nula en las puntas de las ramas, así que el gradiente de potencial químico entre la parte central de los agregados y las ramas constituye la fuerza conductora para la difusión superficial. Este hecho implica que la diferencia de concentración de adátomos de Au máxima, $(\Delta c_{ad})_M$, posea un valor promedio en la parte central $\langle (c_{ad})_M \rangle$, constante y proporcional al flujo de partículas electrodepositadas (j_L), mientras que en la punta de la rama $\langle c_{ad} \rangle \rightarrow 0$. Así, si consideramos que la superficie de una rama consiste en una serie de terrazas de longitud l_{Ti} , disminuyendo en altura desde la parte central hasta la punta, la fuerza conductora global de la difusión superficial de adátomos de Au ($\Delta\mu_{ad} / \Delta l$) puede expresarse como:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial m_{ad}}{\partial l_{Ti}} \rightarrow \left(\frac{\Delta m_{ad}}{\Delta l} \right), \quad (5.11)$$

donde μ_{ad} y l_{Ti} es el potencial químico de los adátomos de Au y la longitud de la i -ésima terraza ($i = 1, 2, \dots, n$), respectivamente. Teniendo en cuenta que:

$$\frac{\Delta m_{ad}}{\Delta l} \propto \frac{\Delta \ln c_{ad}}{\Delta l}, \quad (5.12)$$

y:

$$\frac{(\Delta c_{ad})_M}{\Delta t} \propto j_L, \quad (5.13)$$

de donde podemos concluir que:

$$j_L \propto v_r \propto \frac{(\Delta c_{ad})_M}{\Delta l}, \quad (5.14)$$

lo que nos indica que la velocidad de crecimiento de la punta en la dirección de la rama (v_r), es proporcional al gradiente de concentración en la misma dirección.

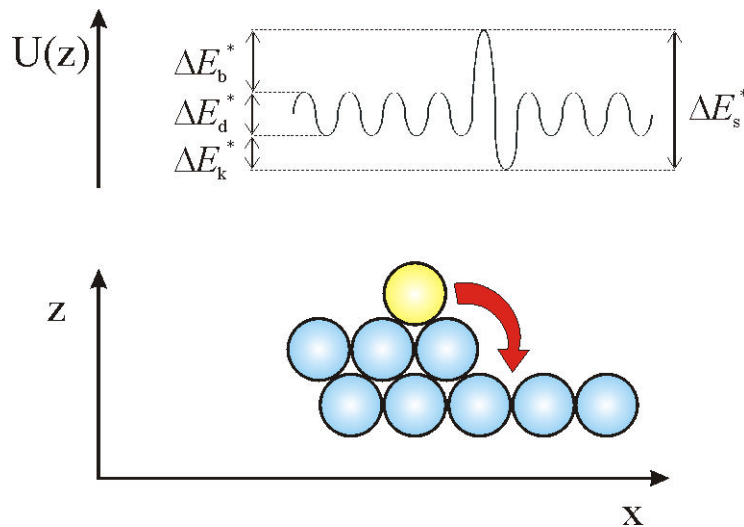


Figura 5.38: Esquema de un escalón monoatómico donde se indican las barreras de energía de activación implicadas en la difusión superficial.

5.6.4 Cinética de Ramificado Dendrítico

Consideremos el crecimiento de islas de Au 2D circulares con un flujo de partículas constante, donde tiene lugar la difusión superficial de adátomos de Au entre terrazas. Si tenemos en cuenta que el radio de estas islas (r), es decir, la longitud característica del sistema, viene dado por la proporcionalidad [5.1]:

$$r^4 \propto \frac{D_s}{j_L}, \quad (5.15)$$

donde D_s es el coeficiente de difusión superficial de los adátomos de Au sobre Au. El área de la isla circular (A_i) debe ajustarse a la proporcionalidad:

$$A_i \propto r^2 \propto \left(\frac{D_s}{j_L} \right)^{1/2}, \quad (5.16)$$

y para cubrimientos de la superficie del sustrato intermedios o altos, la densidad de las islas se puede expresar mediante la proporcionalidad:

$$N \propto \frac{1}{r^2} \propto \left(\frac{D_s}{j_L} \right)^{-1/2}, \quad (5.17)$$

que puede también escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{N}{j_L^{1/2}} \propto D_s^{-1/2}. \quad (5.18)$$

Por otro lado, la dependencia de la temperatura en D_s se puede expresar de la siguiente manera [5.49]:

$$D_s \propto e^{\frac{-\Delta E_s^*}{RT}}. \quad (5.19)$$

A partir de las ecuaciones (5.18) y (5.19) se llega a la siguiente proporcionalidad:

$$\frac{N}{j_L^{1/2}} \propto e^{\frac{\Delta E_s^*}{2RT}}. \quad (5.20)$$

Por tanto, la gráfica $\ln N/(j_L)^{1/2}$ vs T^{-1} será una línea recta de pendiente $\Delta E_s^*/2R$.

Este mismo análisis se puede llevar a cabo en el caso de islas dendríticas de dimensión fractal D_F . En este caso, se llega a una expresión análoga a la ecuación:

$$\frac{N}{j_L^{1/D_F}} \propto e^{\frac{\Delta E_s^*}{D_F RT}}, \quad (5.21)$$

que en nuestro caso ($D_F = 1.6$) resulta ser:

$$\frac{N}{j_L^{0.63}} \propto e^{\frac{0.63\Delta E_s^*}{RT}} \quad (5.22)$$

Así, a temperatura constante, la ecuación (5.22) predice que la representación gráfica de N vs $j_L^{0.63}$, es una línea recta, como ocurre cuando se emplean los datos obtenidos experimentalmente (Figura 5.37). Pero si variamos la temperatura, es la representación gráfica de $\ln(N/j_L^{0.63})$ vs $1/T$, la que nos permite definir una línea recta de cuya pendiente podemos estimar el valor de ΔE_s^* . Cuando se realiza esta representación con los datos experimentales (Figura 5.39), se obtiene que $\Delta E_s^* \approx 11$ Kcal mol⁻¹. Dicha estimación es ligeramente menor que el valor ($\Delta E_s^* \approx 14$ Kcal mol⁻¹), encontrado en la bibliografía para el caso de la difusión superficial de adátomos de Au en disoluciones ácidas sin iones Cl⁻ [5.25]. Esta diferencia puede ser atribuida a la presencia de iones Cl⁻ en la disolución de trabajo, aumentando así la movilidad superficial de los adátomos de Au. Este efecto también se encuentra descrito en la bibliografía [5.30,5.67], y puede interpretarse en términos de adsorción de iones Cl⁻ que debilitan la energía de enlace Au-Au, favoreciendo los movimientos de difusión superficial.

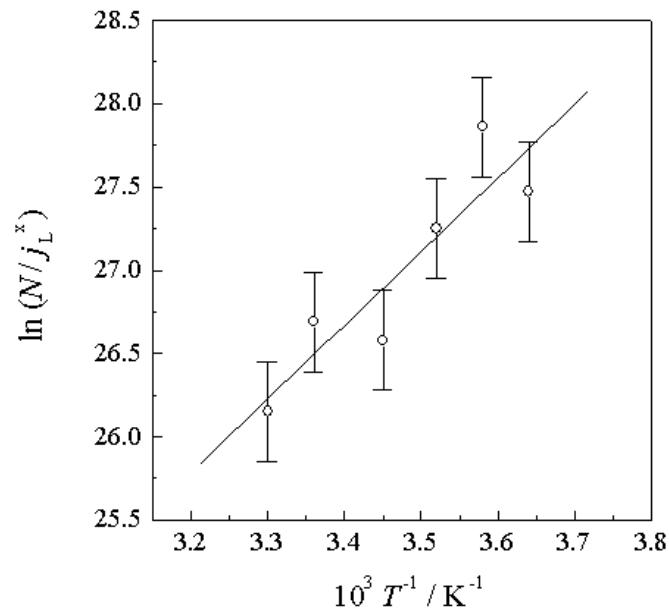


Figura 5.39: Representación $\ln(N/j_L^{0.63})$ vs T^{-1} empleando los resultados experimentales obtenidos a $q = 6$ mC/cm². De la pendiente de la línea recta se obtiene $\Delta E_s^* \approx 11$ kcal/mol.

6 Crecimiento de Superficies

6.1 Introducción

El crecimiento de superficies rugosas e interfases juega un papel muy importante en muchos aspectos de interés científico y práctico, aunque también es un fenómeno frecuente en muchos aspectos de nuestra vida diaria. Algunos ejemplos son la evolución del paisaje, la fractura de materiales, la corrosión, la electrodeposición, la deposición desde fase vapor, el crecimiento de colonias de bacterias, etc. A pesar de la diversidad de estos procesos, todos tienen en común que son procesos de superficie, aunque en muchos casos pueden ser descritos de manera adecuada en términos de geometría fractal.

Cada uno de los procesos superficiales posee su propio método de estudio particular. Sin embargo, existe un número de herramientas estándar que son útiles para el estudio de cualquiera de los procesos superficiales. A continuación indicaremos brevemente cuatro de estas herramientas que serán desarrolladas más ampliamente durante este capítulo.

Uno de los conceptos más útiles para el estudio de los procesos superficiales es el *Escalado Dinámico* [6.1]. Este posee un sorprendente poder de predicción, mediante unos simples cálculos nos permite conectar cantidades aparentemente independientes con exponentes de escalado. Veremos como muchas cantidades que podemos medir obedecen a relaciones de escalado. Por ejemplo, encontraremos que para una gran cantidad de sistemas, la rugosidad o el ancho de la interfase, $x(t)$, aumenta con el tiempo según $x(t) \sim t^b$. También veremos como el ancho de la interfase alcanza un valor de saturación que incrementa con el tamaño del sistema, L , según $x(L) \sim L^a$. El estudio de estas relaciones de escalado nos permitirá definir las clases universales. El concepto de *clase universal* proviene de la mecánica estadística, y nos viene a decir que hay pocos factores que determinan los exponentes a y b característicos del comportamiento de escalado. Así, sistemas diferentes que a primera vista no parecen tener ninguna similitud entre ellos, poseen exponentes de escalado iguales. Los valores de estos exponentes son independientes de muchos detalles del sistema.

[6.1] A. L. Barabasi, E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).

Otra de las herramientas fundamentales para el estudio de crecimiento de superficies lo constituyen las experiencias llevadas a cabo en el laboratorio. Estas experiencias son las que dan lugar a nuevos avances en el estudio teórico, aunque en este caso muchas veces ocurre lo contrario, es decir, el estudio teórico anticipa la existencia de mecanismos de crecimiento de superficies que posteriormente son encontrados experimentalmente. Las principales vías para el estudio experimental de los procesos superficiales las encontramos en el crecimiento epitaxial mediante haces moleculares o *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), la deposición en fase vapor o *Vapor Chemical Deposition* (VCD), la erosión de un sustrato mediante el bombardeo con haces iónicos o *Sputtering*, la deposición y disolución electroquímica, el crecimiento de colonias de bacterias, etc.

El modelado teórico mediante simulaciones de ordenador ha sido otra de las herramientas importantísima en el estudio de crecimiento de superficies, tanto cerca como lejos del equilibrio. La mayoría de procesos superficiales pueden ser simulados mediante métodos Monte Carlo, siendo estas simulaciones de ordenador el puente de unión entre la teoría y la experiencia, lo que nos permite separar los ingredientes esenciales que determinan la morfología de un determinado proceso superficial. Además, algunas veces las simulaciones son el único medio para acceder a sistemas empíricamente prohibidos que no corresponden a ninguna realidad física pero que son de considerable interés teórico.

Por último, aunque no de menor importancia, otra herramienta para estudiar el crecimiento de superficies son las ecuaciones continuas o estocásticas de crecimiento. Estas ecuaciones describen cómo evoluciona la interfase en función del tiempo y del tamaño del sistema, pudiéndose derivar considerando los principios de simetría del sistema. Una vez obtenida la ecuación estocástica, debemos comprobar que ésta describe adecuadamente las propiedades de escalado del sistema. Para llevar a cabo dicha comprobación, debemos resolver la ecuación de crecimiento y obtener los exponentes de escalado. En algunas ocasiones la ecuación se puede resolver analíticamente, aunque lo más frecuente es que tengamos que recurrir a métodos aproximados.

6.2 Escalado Dinámico: Conceptos Básicos

6.2.1 Exponentes de Escalado

Una manera de introducir el concepto del *escalado dinámico* consiste en considerar uno de los modelos más simples, el modelo de *Deposición Balística* o *Ballistic Deposition* (DB). Consideremos además la versión más simple de este modelo, la de *dimensión superficial*, d , igual a 1 (es decir, dimensión espacial 2 ($d + 1$)). Inicialmente, el sustrato es perfectamente plano y su longitud es L . Supongamos que el sustrato está formado por una hilera de columnas numeradas desde $i = 1$ hasta $i = L$, cuya altura inicial es 0. En el esquema de la Figura 6.1 se muestran las reglas básicas por las que se rige este modelo de crecimiento. Inicialmente se dejan “caer” una a una las partículas por una de estas columnas elegidas al azar hasta alcanzar el sustrato. Si en dicho camino la partícula entra en contacto con alguno de sus vecinos más cercanos, la partícula queda adherida. De esta manera, cada columna va aumentando su altura a lo largo del tiempo. En la Figura 6.2 se muestra el desarrollo de la interfase que origina este modelo. Como vemos, la interfase generada tanto en el tiempo como a lo largo de su propia longitud va aumentando la rugosidad cada vez más. Normalmente, la unidad de tiempo se define como el número de partículas necesarias para depositar una monocapa de partículas, en este caso L partículas.

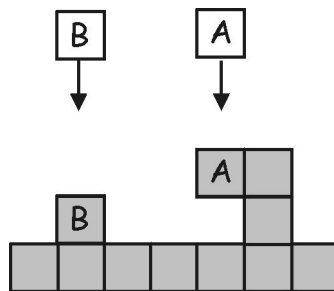


Figura 6.1: Esquema del modelo BD con la regla de adhesión o *sticking* de vecinos más cercanos. En este caso $L = 7$, donde las partículas A y B se desplazan verticalmente hasta entrar en contacto con alguno de sus vecinos más próximos, cuando esto ocurre son adheridas.

Una forma de seguir cómo ha sido el proceso de corrugación, sin hacer ninguna hipótesis sobre las leyes particulares por las que el sistema evoluciona, consiste en definir la función altura de cada punto en cada instante $h(i,t)$. Se admite que esta función tiene valor único en cada columna del sustrato y para cada tiempo. Un camino simple para seguir cuantitativamente la evolución de esta interfase requiere usar dos definiciones fundamentales:

i) La *altura media de la interfase*, $\langle h(t) \rangle$, en un instante dado es:

$$\langle h(t) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t). \quad (6.1)$$

Si el flujo promedio de llegada de partículas es constante, resulta obvio que la altura promedio crece linealmente con el tiempo:

$$\langle h(t) \rangle \propto t. \quad (6.2)$$

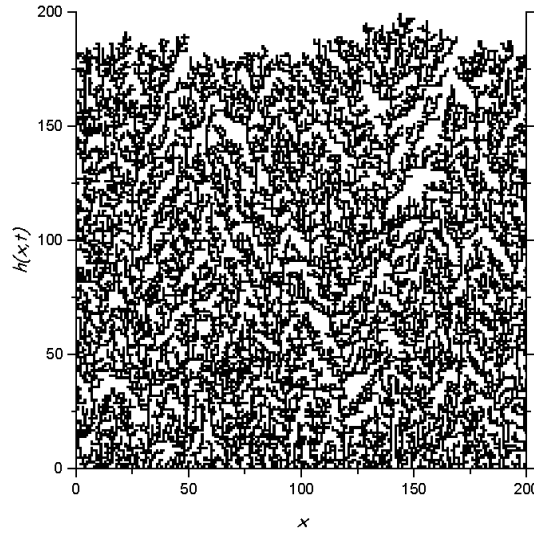


Figura 6.2: Desarrollo obtenido de una simulación del modelo de crecimiento BD de 18000 partículas sobre un sustrato de $L = 200$.

ii) El *ancho de la interfase* definida por la desviación estándar de los valores de las alturas es:

$$\mathbf{x}(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \langle h(t) \rangle]^2}. \quad (6.3)$$

Esta magnitud estadística da cuenta del grado de dispersión que tienen los valores individuales de las alturas con respecto a la media, por ello se emplea para cuantificar la rugosidad.

El análisis consiste simplemente en seguir a lo largo del tiempo la evolución del ancho de la interfase. Una representación típica de la evolución temporal de este parámetro se recoge en la Figura 6.3, en donde vemos como $\mathbf{x}(L, t)$ presenta dos comportamientos o regiones separadas por un tiempo de transición o *crossover*, t_x .

Podemos definir tres exponentes críticos que van a caracterizar la evolución de la interfase:

i) Inicialmente el ancho de la interfase comienza a crecer con el tiempo hasta el tiempo de transición según:

$$z(L, t) \propto t^b \quad (t \ll t_x). \quad (6.4)$$

El exponente b recibe el nombre de *exponente de crecimiento* y caracteriza la dependencia con el tiempo del proceso de corrugación.

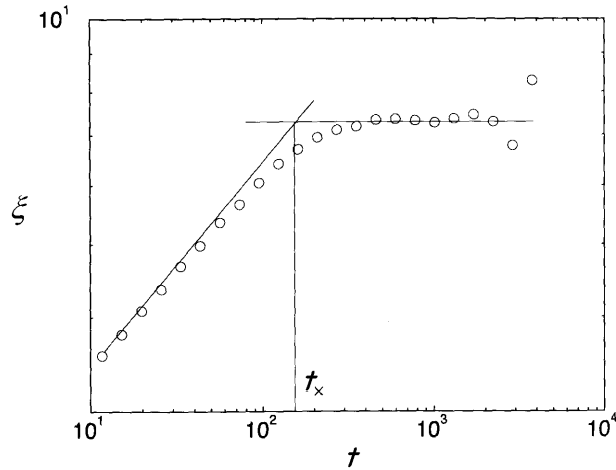


Figura 6.3: Evolución del ancho de la interfase con el tiempo para el modelo BD con $L = 200$.

ii) Tras el tiempo de transición aparece una región de saturación. El ancho de la interfase deja de crecer porque alcanza un valor de saturación z_{sat} . Si estudiamos ahora la evolución de este valor de saturación en función del tamaño del sistema L (Figura 6.4), descubrimos que dicho valor mantiene una dependencia con L tal que:

$$z_{sat} \propto L^a \quad (t \gg t_x). \quad (6.5)$$

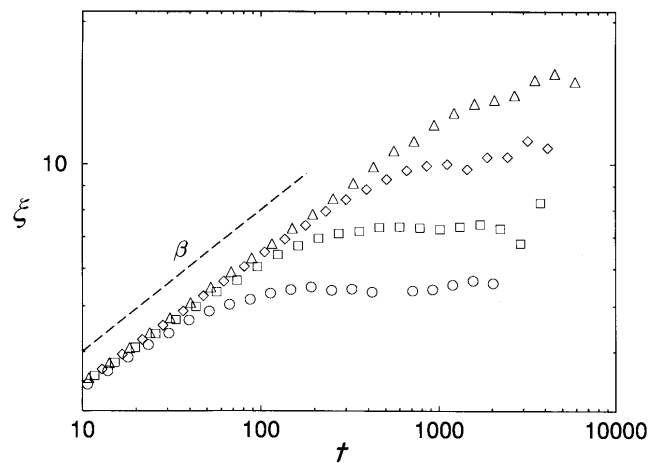


Figura 6.4: Evolución del ancho de la interfase con t para el modelo BD con diferentes L : $L = 100$ (o), $L = 200$ (□), $L = 400$ (◇) y $L = 800$ (Δ).

El exponente a recibe el nombre de *exponente de rugosidad* y constituye otro exponente crítico del sistema que caracteriza la evolución de la interfase.

iii) Finalmente, el propio valor del tiempo de transición t_x o tiempo de saturación guarda asimismo una dependencia potencial con el tamaño del sistema según:

$$t_x \propto L^z. \quad (6.6)$$

El exponente z recibe el nombre de *exponente dinámico*.

6.2.2 Escalado Dinámico

Los tres exponentes de escalado, a , b y z , no son independientes. A continuación vamos a presentar una forma simple de ver cuál es esa relación que guardan entre sí.

A) Si representamos $[\mathbf{x}(L, t) / \mathbf{x}_{sat}(L)]$ vs. t , obtenemos curvas que saturan en el mismo valor independientemente de L (Figura 6.5 (A)).

B) Si representamos $\mathbf{x}(L, t)$ vs. $[t / t_x]$ obtendremos curvas que saturan al mismo tiempo característico (Figura 6.5 (B)).

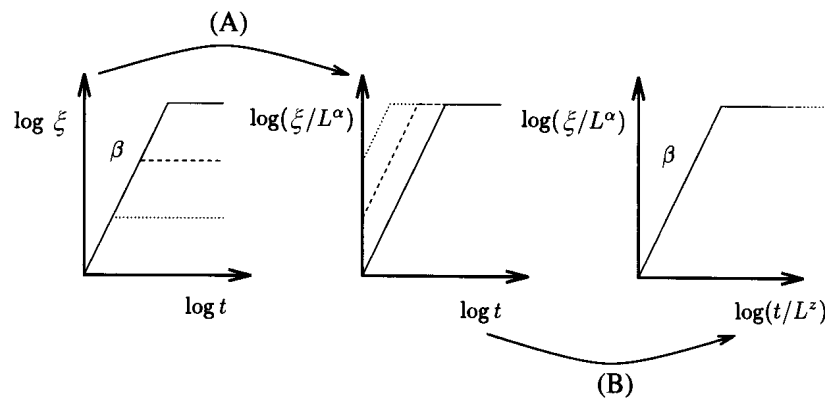


Figura 6.5: Esquema de los pasos seguidos en el escalado de la rugosidad. En el paso (A) se divide por L^a y en el (B) se divide por L^z .

Por tanto, representando $[\mathbf{x}(L, t) / \mathbf{x}_{sat}(L)]$ vs. $[t / t_x]$ obtenemos el “colapso” de todas las curvas independientemente de L y de t_x como puede verse en la Figura 6.6. Ello sugiere por tanto que $[\mathbf{x}(L, t) / \mathbf{x}_{sat}(L)]$ es una función de $[t / t_x]$:

$$\left[\frac{\mathbf{z}(L, t)}{\mathbf{z}_{sat}(L)} \right] \propto f\left(\frac{t}{t_x} \right), \quad (6.7)$$

donde la función $f(u)$ se llama *función de escalado* de Family-Vicsek. Reemplazando $\mathbf{x}_{sat}(L)$ y t_x por sus dependencias exponenciales respectivas se llega a:

$$z(L, t) \propto L^a f\left(\frac{t}{L^z}\right). \quad (6.8)$$

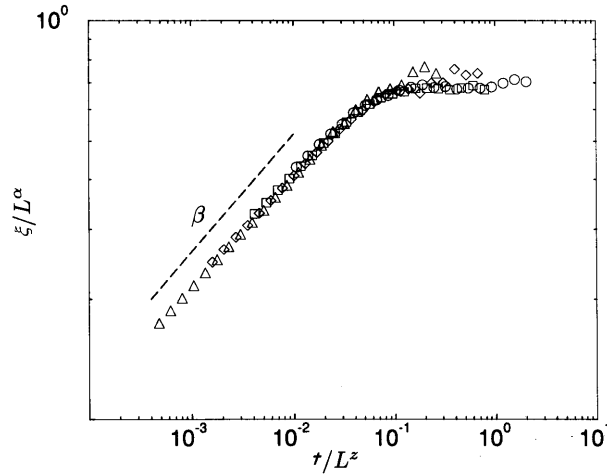


Figura 6.6: Función de escalado obtenida a partir de los datos de la Figura 6.4.

La relación entre a , b y z , se puede deducir de la Figura 6.6. Si nos acercamos al punto de transición $(x(t_x), t_x)$ desde la izquierda nos encontramos que $x(t_x) \propto t_x^b$, si por el contrario nos acercamos por la derecha al mismo punto nos encontramos que $x(t_x) \propto L^a$. De ambas relaciones concluimos que $t_x^b \propto L^a$ y según (6.6) obtenemos:

$$z = \frac{a}{b}. \quad (6.9)$$

De lo anterior se deduce que la función de escalado $f(u)$ posee dos regímenes de escalado dependiendo del valor de su argumento $u \equiv t / t_x$:

A) Cuando u tiene valores pequeños:

$$f(u) \propto u^b \quad (u \ll 1). \quad (6.10)$$

B) Cuando $u \gg 1$ el ancho de la interfase satura:

$$f(u) = \text{constante} \quad (u \gg 1). \quad (6.11)$$

6.2.3 Correlaciones

El hecho de que tanto el valor de saturación x_{sat} como el tiempo de saturación t_x crezcan con el tamaño del sistema L , induce a pensar que el fenómeno de la saturación está asociado a un efecto de tamaño finito. Obsérvese que si $L \rightarrow \infty$, la ecuación de escalado (6.8) no saturaría. Pero ¿cuál es el mecanismo por el que se produce la saturación? ¿Cómo sabe el

sistema cuándo debe saturar? Para responder a estas preguntas debemos discutir una propiedad muy importante de la mayoría de las superficies: las correlaciones del sistema.

La existencia de correlaciones a lo largo de la superficie implica que los diferentes sitios activos de la superficie no son estrictamente independientes unos de otros sino que, como ocurre en nuestro ejemplo, la altura de una determinada columna en realidad depende de la altura de las columnas vecinas. Esta dependencia entre columnas vecinas o situadas a mayor distancia, es lo que se llama *correlaciones laterales* y depende mucho de la naturaleza del sistema y de las leyes de crecimiento. Este efecto es muy importante porque convierte el fenómeno de agregación de una partícula, que es un fenómeno local, en un efecto de expansión lateral de las fluctuaciones de la altura. La distancia típica sobre la cual las alturas de las columnas “saben” unas de otras se llama *longitud de correlación*, x_{\llcorner} .

Al principio del crecimiento los sitios no están correlacionados. A medida que el crecimiento progresa x_{\llcorner} también aumenta. En un sistema finito, x_{\llcorner} no puede crecer indefinidamente dado que está limitado por el tamaño del sistema L . Cuando x_{\llcorner} alcanza el tamaño del sistema, la interfase entera queda correlacionada y ello provoca la saturación del ancho de la interfase. Por ello, cuando estamos en el régimen de saturación podemos afirmar que:

$$z_{\leftrightarrow} \propto L \quad (t \gg t_x). \quad (6.12)$$

Si reemplazamos L según (6.6) obtenemos que:

$$z_{\leftrightarrow} \propto t^{1/z} \quad (t \ll t_x). \quad (6.13)$$

También existe una *longitud de correlación perpendicular* a la interfase, es decir, una correlación definida a lo largo de la dirección de crecimiento, x_{\lrcorner} , que caracteriza las fluctuaciones en la dirección de crecimiento. Por tanto ofrece el mismo comportamiento de escalado que el ancho de la interfase, $x(L, t)$.

6.3 Principios de Simetría

La clasificación de un determinado proceso de crecimiento dentro de una de las llamadas *clases universales*, resulta muy interesante para la predicción de su comportamiento dinámico. El que dos procesos de crecimiento pertenezcan a la misma clase universal indica que estos comparten el mismo juego de valores de exponentes dinámicos.

En determinadas ocasiones es posible determinar, mediante simples consideraciones físicas, la ecuación de crecimiento estocástica que describe el comportamiento de un modelo concreto. Sin embargo, cuando consideramos modelos más complejos, generalmente este tratamiento resulta impracticable. Por ello, se recurre a un método sistemático para derivar la ecuación continua de crecimiento. Este método se fundamenta en la premisa de que la ecuación de crecimiento debe ser la ecuación más simple posible compatible con la simetría del problema. Así, es fácil entender que la pieza clave de este método consiste en considerar la simetría del modelo.

A continuación se introducirán los principios de simetría necesarios para derivar la ecuación de crecimiento de una interfase en equilibrio, entendiéndose esta última como aquella cuya evolución no está regida por un campo externo, de modo que la interfase posee dos regiones o dominios que no están creciendo uno a costa del otro. Tales interfases se observan, por ejemplo, en sistemas magnéticos o en el caso de fluidos inmiscibles.

Consideremos una interfase de crecimiento caracterizada por su altura $h(x,t)$. En general, la ecuación de crecimiento tiene la forma:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = G(h,x,t) + \mathbf{h}(x,t) \quad (6.14)$$

donde $G(h,x,t)$ es una función general que depende de la altura, la posición y el tiempo, y $\mathbf{h}(x,t)$ es el término de ruido, representa la aleatoriedad en el proceso de crecimiento de las partículas en la posición x , donde x pertenece a la dimensión del sustrato d , y a tiempo t . La forma explícita de $G(h,x,t)$ queda determinada por la simetría del proceso de crecimiento. El término de ruido es un número aleatorio no correlacionado cuyo valor promedio debe ser cero:

$$\langle \mathbf{h}(x,t) \rangle = 0 \quad (6.15)$$

y el momento de segundo orden del término de ruido:

$$\langle \mathbf{h}(x,t)\mathbf{h}(x',t') \rangle = 2D\mathbf{d}^d(x-x')\mathbf{d}(t-t'), \quad (6.16)$$

siendo \mathbf{d} la función delta y d la dimensión superficial del sustrato. Esta última ecuación expresa que el ruido no posee ninguna correlación ni en el espacio ni en el tiempo, dado que el promedio $\langle \mathbf{h}(x,t)\mathbf{h}(x',t') \rangle$ es siempre nulo, excepto en el caso particular de $x = x'$ y $t = t'$. Ambas condiciones son automáticamente satisfechas si el ruido sigue una distribución Gaussiana. Aunque también cumple ambas condiciones, y se emplea frecuentemente en simulaciones numéricas, cuando se elige $\mathbf{h} = +1$ y $\mathbf{h} = -1$ con la misma probabilidad.

Consideremos una interfase como la esquematizada en la Figura 6.7. El primer paso para obtener la ecuación de crecimiento consiste en establecer las posibles simetrías del problema. A continuación se enumeran los tipos de simetrías básicas que podemos encontrarnos:

a) Independencia a la traslación en el tiempo. La ecuación de crecimiento no puede depender de dónde definimos el origen del tiempo, así, la ecuación debe ser invariable a la transformación $t \rightarrow t + \mathbf{d}_t$. Esta simetría descarta una dependencia explícita de G con t .

Ejemplo: supongamos que en la ecuación aparece el término t^2 . La traslación en el tiempo da lugar a $(t + \mathbf{d}_t)^2$, por lo que no puede ser considerado. Sin embargo, un término como $\partial h / \partial t$, sí es invariable puesto que $\partial h / \partial t = \partial h / \partial (t + \mathbf{d}_t)$.

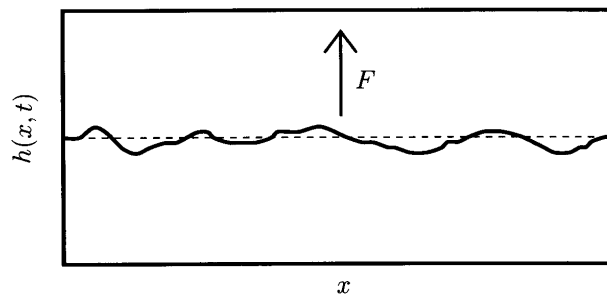


Figura 6.7: Interfase unidimensional $h(x,t)$ sometida a una fuerza externa F , donde $F = 0$ corresponde al caso donde la interfase está en equilibrio.

b) Independencia a la traslación a lo largo de la dirección de crecimiento. Análogamente al caso anterior, la ecuación no puede depender de dónde se sitúe el origen de alturas ($h = 0$). Luego la ecuación debe ser invariable a la transformación $h \rightarrow h + \mathbf{d}_h$. Esta simetría descarta una dependencia explícita de G con h y, por tanto, deberán emplearse términos lineales del tipo $\nabla h, \nabla^2 h, \dots, \nabla^n h$.

Ejemplo: Si aparece un término en h^2 , la transformación origina $(h + \mathbf{d}_h)^2$, que no es igual, luego no puede ser admitido. En cambio, $\nabla h = \nabla(h + \mathbf{d}_h)$, por lo que es válido el término ∇h .

c) Independencia a la traslación perpendicular a la dirección de crecimiento. Ello indica invariación para transformaciones a lo largo de la interfase $x \rightarrow x + \mathbf{d}_x$. Esto excluye la dependencia explícita de G con x .

Ejemplo: Un término como x^2 en la transformación da lugar a $(x + \mathbf{d}_x)^2$ y no puede ser incluido. Mientras que ∇h sobrevive a esta transformación puesto que $\partial h(x)/\partial x = \partial h(x + \mathbf{d}_x)/\partial x$. Cualquier $\partial^n / \partial x^n$ con $n > 0$ lo cumple.

d) Simetría a la rotación e inversión. Se refiere a la transformación $x \rightarrow -x$. Esto excluye la dependencia explícita de G con derivadas de orden impar como ∇h , $\nabla^3 h$, etc.

Ejemplo: A pesar de que ∇h sobrevive a b) y c), no permanece invariable a la transformación $x \rightarrow -x$ dado que $\partial h/\partial x \neq \partial h/\partial(-x)$. En cambio términos como $\nabla^2 h$ y $(\nabla h)^2$ sí respetan esta transformación.

e) Simetría arriba/abajo o up/down de h . Se refiere a la transformación $h \rightarrow -h$. Las fluctuaciones de la interfase no pueden depender de si se miden desde arriba o desde abajo. Esto descarta los términos con potencias pares tales como $(\nabla h)^2$, $(\nabla h)^4$, etc. Esta simetría está íntimamente ligada a la naturaleza del equilibrio de la interfase y para casos fuera del equilibrio no tiene por que cumplirse.

Ejemplo: Obsérvese que el término $(\nabla h)^2$ no sobrevive a la transformación $h \rightarrow -h$. Para verlo mejor supongamos que la ecuación de crecimiento es $\partial h/\partial t = (\nabla h)^2$. Cuando llevamos a cabo la transformación encontramos que $\partial(-h)/\partial t = (\nabla h)^2$, o lo que es igual $\partial h/\partial t = (\nabla h)^2$, y por tanto queda excluido. Sin embargo esta transformación sí es soportada por un término como $\nabla^2 h$.

De acuerdo entonces a todos los principios de simetría anteriores, nos encontramos con que la forma general de la ecuación de crecimiento podría expresarse como:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} \propto \sum_{n>0} \nabla^{2n} h + \sum_{k, j>0} (\nabla^{2k} h)(\nabla h)^{2j} + \mathbf{h}(x, t)$$

donde n , j y k son números enteros positivos. El símbolo de proporcionalidad aparece, dado que por simplicidad no se han indicado los coeficientes que acompañan a cada término.

6.4 Modelos Básicos de Crecimiento

6.4.1 Deposición al Azar

El modelo de *deposición al azar* o *Random Deposition* (RD) es el modelo de crecimiento más simple posible. En su versión bidimensional ($d = 1$), es elegida una columna al azar (Figura 6.8), y sobre dicha columna una partícula se desplaza verticalmente desde la

posición más alta hasta tocar la posición más baja posible, donde se deposita finalmente. En la Figura 6.9 se muestra un desarrollo típico de la versión bidimensional de este modelo.

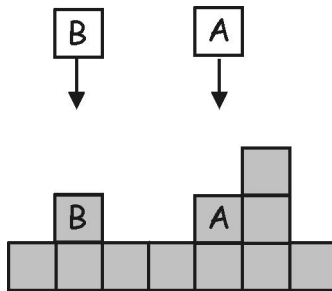


Figura 6.8: Esquema del modelo RD. En este caso $L = 7$, las partículas A y B se desplazan verticalmente hasta entrar en contacto con la última partícula de la columna, cuando esto ocurre son adheridas.

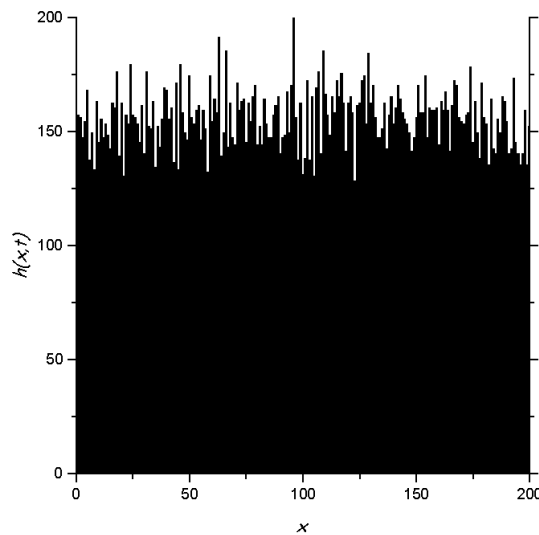


Figura 6.9: Desarrollo obtenido de una simulación del modelo de crecimiento RD de 31000 partículas sobre un sustrato de $L = 200$.

Este modelo de crecimiento se caracteriza porque no existe ninguna correlación entre partículas vecinas, cada una es independiente de la otra. Como consecuencia de lo anterior, no existe ninguna limitación en el crecimiento de la interfase. El espesor de la interfase crece indefinidamente, con lo cual x no llega a saturar. A partir de la simulación de este modelo se obtiene que el exponente de crecimiento, b , que es el único que tiene sentido si la interfase no satura, es igual a $1/2$ con independencia del espacio euclidiano del sustrato d . El valor de $b = 1/2$ está relacionado con el hecho de que todas las columnas tienen la misma probabilidad de crecer [6.1]. En general, para la mayoría de los modelos simulados, siempre existe un

tramo inicial con $\mathbf{b} = 1/2$ con independencia de las reglas empleadas en cada modelo. Esto es así, dado que lo primero que necesariamente tiene lugar es la selección al azar de las primeras partículas, pasando posteriormente a controlar el crecimiento otro tipo de proceso. Tanto el exponente estático o de rugosamiento \mathbf{a} , como el dinámico z , carecen de sentido físico en este modelo.

Este modelo de crecimiento es el que mayor valor de \mathbf{b} presenta, como veremos a continuación. Sin embargo, en muchos sistemas reales, por ejemplo en el dealeado del latón, se observan valores de $\mathbf{b} > 1/2$, por lo menos a partir de cierto momento. En estos casos, cuando $\mathbf{b} > 1/2$, se dice que el sistema se desestabiliza, deja de estar regido por la ecuación continua que se presupone, al menos, la fuerza conductora del proceso ya no queda fijada por la hipótesis de dicha ecuación.

Aunque hasta ahora hemos considerado sólo modelos de deposición, hay que señalar que el comportamiento de escalado es completamente análogo para los modelos de disolución. Esto es obvio ya que en los modelos de disolución en vez de agregar hay que eliminar partículas, siendo la evolución de la interfase equivalente en ambos casos. Por esta razón, es indiferente introducir los modelos en la versión de deposición como disolución, ya que las ecuaciones continuas que describen la evolución de la interfase son exactamente las mismas. Por simplicidad, se ha optado por los modelos de crecimiento en sus versiones de deposición.

Dado que en el caso del modelo RD el crecimiento tiene lugar completamente al azar, el término $G(h,x,t)$ de la ecuación de crecimiento estocástica (6.14) para este modelo es igual a 0:

$$\frac{\mathcal{I}h(x,t)}{\mathcal{I}t} = \mathbf{h}(x,t). \quad (6.17)$$

De esta manera el crecimiento es fruto de la propia aleatoriedad de la deposición de partículas, lo que queda reflejado por el término de ruido. En general, hay dos maneras de obtener los exponentes de escalado de una ecuación de crecimiento estocástica: resolviendo la ecuación de crecimiento o haciendo uso de los argumentos de escalado. En el caso de la ecuación de crecimiento (6.17) afortunadamente podemos obtener el exponente de crecimiento resolviendo dicha ecuación analíticamente, ya que como la interfase generada no es autoafín no podemos recurrir a los argumentos de escalado. De esta manera se obtiene que $\mathbf{b} = 1/2$, independientemente del valor que tome d [6.1].

En la Tabla 6.1 se muestran los valores de los exponentes de escalado que se obtienen para el modelo de crecimiento RD.

Ecuación	d	a	b	z
$\frac{\partial h}{\partial t} = \mathbf{h}(x, t)$	1	-	1/2	-
	2	-	1/2	-

Tabla 6.1: Ecuación de crecimiento del modelo RD y sus correspondientes exponentes de escalado.

Finalmente debemos señalar que el modelo RD tiene su mayor interés en el plano teórico, ya que en la naturaleza no existen sistemas que lo cumplan en su totalidad.

6.4.2 Deposición al Azar con Relajación Superficial: Ecuación de Edwards-Wilkinson (EW)

El modelo de deposición al azar con relajación superficial consiste en añadir al modelo anterior un movimiento de relajación antes de depositar la partícula, es decir, una vez que la partícula ha descendido hasta ponerse en contacto con la última partícula depositada de la columna, ésta busca en la columna anterior o posterior (en la versión bidimensional ($d = 1$)) una posición más adecuada para la partícula si es posible, entendiendo como posición más adecuada aquella en la que la altura de la partícula sea menor. En el caso de no encontrar una posición de menor altura, la deposición tendrá lugar en la misma posición a la que llega cuando desciende. Si por el contrario, la partícula encuentra un posición de menor altura desplazándose a la columna anterior o posterior, ésta se desplaza a aquella posición donde la altura es menor para depositarse (Figura 6.10).

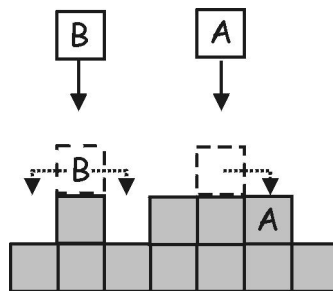


Figura 6.10: Esquema del modelo RD con difusión superficial. En este caso $L = 7$, donde las partículas A y B se desplazan verticalmente hasta entrar en contacto con la última partícula de la columna, luego, antes de ser adheridas, buscan posiciones de menor altura en torno a sus vecinos.

La introducción en el modelo RD de un movimiento de relajación superficial, moviendo las partículas por la superficie hacia posiciones más favorables, da lugar a la aparición de correlaciones laterales entre las columnas de la interfase. Este mecanismo de relajación superficial resulta bastante frecuente, y en muchos casos reales, ya que tiende a disminuir la energía del sistema, en este caso disminuyendo la altura de la interfase. En la Figura 6.11 se muestra la evolución de la interfase según este modelo. Es obvio que el ancho de la interfase x alcanza un régimen de saturación, con lo cual es posible determinar los exponentes de escalado para este modelo mediante simulaciones. De esta manera, se ha obtenido que los valores de los exponentes de escalado para el modelo bidimensional ($d = 1$) son:

$$b = 0.24 \pm 0.01 \quad a = 0.48 \pm 0.02 .$$

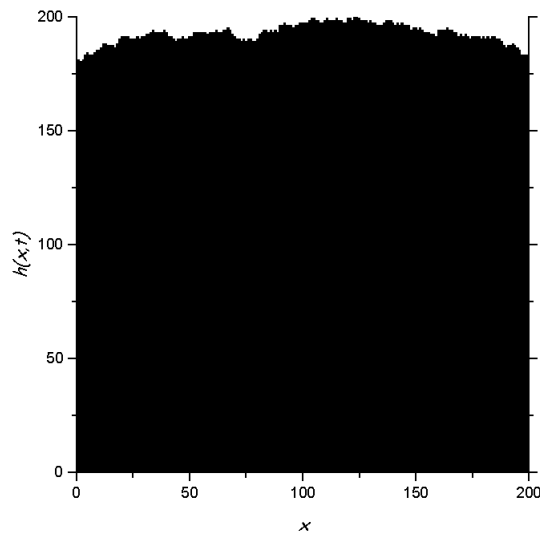


Figura 6.11: Desarrollo obtenido de una simulación del modelo de crecimiento RD con difusión superficial de 39000 partículas sobre un sustrato de $L = 200$

La ecuación de crecimiento más sencilla, que cumple los principios de simetría anteriormente expuestos, es aquella que posee un término lineal $\nabla^2 h$, y recibe el nombre de ecuación Edwards-Wilkinson (EW) [6.2, 6.3]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \mathbf{n} \nabla^2 h + \mathbf{h}(x, t), \quad (6.18)$$

[6.2] S. T. Chui, J. D. Weeks, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 733 (1978).

[6.3] S. F. Edwards, D. R. Wilkinson, *Proc. R. Soc. London A*, 381, 17 (1982).

donde ν es un coeficiente numérico que recibe a veces el nombre de *tensión superficial*, debido a que el término Laplaciano $\nu \nabla^2 h$ tiende a alisar o disminuir la rugosidad de la interfase. Para poder comprender mejor esto, en la Figura 6.12 se muestra una interpretación geométrica de cómo actúa este término Laplaciano en la morfología de la interfase. Como puede observarse se trata de un efecto de redistribución de la materia, eliminándola de los puntos más altos y desplazándola hasta los más bajos, pero sin cambiar ni el valor promedio de la altura ni la cantidad total de materia implicada. Por ello se dice que este mecanismo de relajación es conservativo.

La ecuación de Edwards-Wilkinson fue la primera ecuación continua propuesta para estudiar los modelos de crecimiento de interfase por agregación de materia. No contempla ningún elemento no lineal debido a que mantiene la simetría *up-down* en la altura de la interfase y tiene la importancia de incorporar por primera vez los efectos de posibles correlaciones laterales que tienden a modificar el aspecto de la interfase.

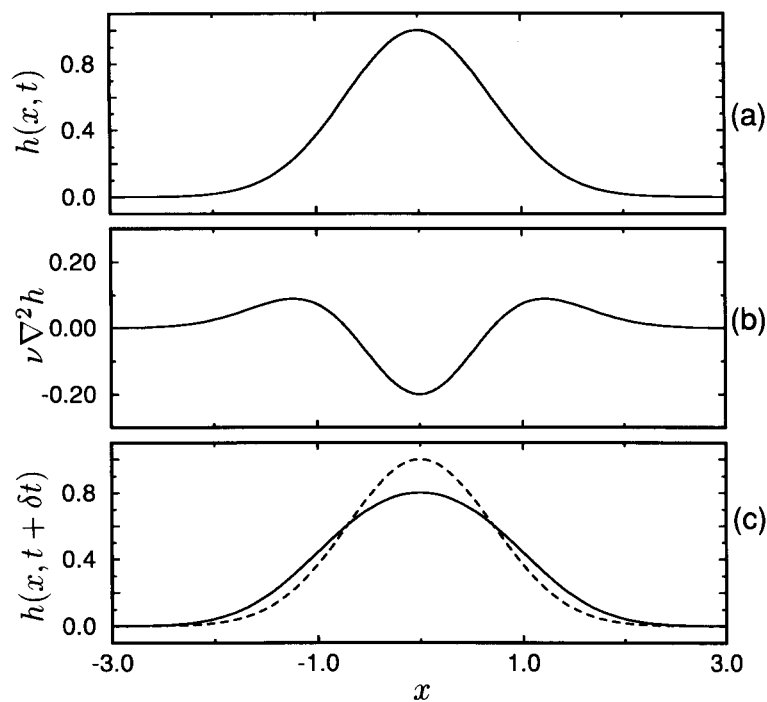


Figura 6.12: Efecto de la tensión superficial $\nu \nabla^2 h$ en la morfología de la interfase. (a) Interfase a tiempo t . (b) Contribución del término $\nu \nabla^2 h$. (c) Interfase a tiempo $t + \delta t$.

Deducción de los Exponentes de Escalado de la Ecuación EW

En este caso recurriremos a los argumentos de escalado para deducir los exponentes. Si consideramos que la interfase $h(x,t)$ es autoafín, su escalado horizontal da lugar a:

$$x \rightarrow x' = bx, \quad (6.19)$$

y el escalado vertical a:

$$h \rightarrow h' = b^a h. \quad (6.20)$$

Después de escalar la interfase como hemos indicado, debemos obtener una interfase estadísticamente indistinguible de la original. Por ello, la ecuación de crecimiento (6.18) debe ser invariable ante tal transformación. Además, la interfase también escala con el tiempo según:

$$t \rightarrow t' = b^z t. \quad (6.21)$$

Diferenciando las ecuaciones (6.19), (6.20) y (6.21) obtenemos:

$$dx' = b dx \quad (6.22)$$

$$dh' = b^a dh \quad (6.23)$$

$$dt' = b^z dt, \quad (6.24)$$

si aplicamos la transformación de escala descrita en la ecuación EW, al sustituir (6.22), (6.23) y (6.24) cada uno de los términos de la ecuación (6.18) resulta:

$$\frac{\partial h'}{\partial t} = b^{a-z} \frac{\partial h}{\partial t} \quad (6.25)$$

$$\frac{\partial h'}{\partial x'} = b^{a-1} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (6.26)$$

$$\nabla^2 h' = \frac{\partial}{\partial x'} \left(\frac{\partial h'}{\partial x'} \right) = b^{a-2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = b^{a-2} \nabla^2 h, \quad (6.27)$$

empleando las propiedades de la función delta, y dado que el término de ruido $\mathbf{h}(x,t)$ es un autoafín de $\mathbf{a} = 1/2$, se obtiene que:

$$\mathbf{h}' = b^{-\frac{1}{2}(d+z)} \mathbf{h}. \quad (6.28)$$

Finalmente, sustituyendo cada uno de los términos en la ecuación (6.18) llegamos a:

$$b^{a-z} \frac{\nabla h}{\nabla t} = b^{a-2} \nabla^2 h + b^{-\frac{1}{2}(d+z)} \mathbf{h}(x,t), \quad (6.29)$$

si multiplicamos en ambos miembros de la ecuación anterior por b^{z-a} nos queda:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = b^{z-2} \mathbf{n} \nabla^2 h + b^{-\frac{d}{2} + \frac{z}{2} - a} \mathbf{h}(x, t), \quad (6.30)$$

como esta última ecuación tienen que ser independiente del factor de escalado b , los exponentes deben cumplir que:

$$\mathbf{a} = \frac{2-d}{2}, \quad \mathbf{b} = \frac{2-d}{4}, \quad z = 2. \quad (6.31)$$

En la Tabla 6.2 se muestran los valores que toman los exponentes de escalado y la ecuación de crecimiento para el caso EW.

Ecuación	d	\mathbf{a}	\mathbf{b}	z
$\frac{\partial h}{\partial t} = \mathbf{n} \nabla^2 h + \mathbf{h}(x, t)$	1	1/2	1/4	2
	2	0	0	2

Tabla 6.2: Ecuación de crecimiento del modelo EW y sus correspondientes exponentes de escalado.

Es importante resaltar que un sistema real tridimensional controlado por esta ecuación llega a una situación de saturación determinada por valores nulos en los exponentes estático y de crecimiento [6.4].

6.4.3 Deposición Balística: Ecuación de Kardar, Parisi y Zhang (KPZ)

El principal mérito de la ecuación de EW fue la introducción de correlaciones laterales para poder explicar el comportamiento de la interfase. Sin embargo, la mayoría de los sistemas reales tridimensionales presentan un nivel de correlaciones laterales muy superior a el considerado en el modelo EW. La conservación de la simetría *up-down* supone un regla demasiado estricta en la mayor parte de los casos reales, ya que la conservación de esta simetría exige la existencia de un equilibrio en el modo de crecimiento. A diferencia de lo que sucede en el modelo EW, muchos sistemas 3D presentan claramente unos exponentes de escalado que no tienen valor nulo.

El modelo conocido como deposición balística o *Ballistic Deposition*, ya mencionado al inicio del capítulo, constituye la forma más simple de aumentar los efectos de las correlaciones laterales partiendo de una deposición al azar. El modelo BD, como ya se indicó, se inicia eligiendo al azar una de las columnas del sustrato, para luego permitir que caiga

[6.4] R.C. Salvarezza, L. Vázquez, H. Míguez, R. Mayoral, C. López, F. Meseguer, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 4572 (1996).

verticalmente por dicha columna hasta que se encuentre en contacto con otra partícula vecina ya depositada, tanto de la propia columna como de la anterior o posterior (Figura 6.1), donde finalmente es depositada. Si este proceso se repite un número elevado de veces para el caso 2D ($d = 1$), se obtienen desarrollos como los mostrados en la Figura 6.2, donde podemos observar una estructura llena de agujeros, poros y canales, cuya densidad promedio es constante (por lo que la distribución de masa en su seno no es fractal), pero cuya interfase constituye un típico fractal autoafín. Las simulaciones Monte Carlo, en el caso $d = 1$ de este modelo, muestran que los exponentes de escalado difieren de los observados para los modelos RD y EW, obteniéndose los valores:

$$\mathbf{a} = 0.47 \pm 0.02 \quad \mathbf{b} = 0.33 \pm 0.01.$$

A pesar de que en el BD no existe ningún tipo de movimiento relacionado con la difusión superficial, el efecto de las correlaciones laterales son realmente importantes. La principal diferencia entre la deposición al azar con relajación superficial y la deposición balística, es que mientras en la primera las partículas primero llegan y después relajan, en la BD las partículas quedan irreversiblemente unidas al sustrato en la posición de contacto, lo cual provoca un crecimiento lateral neto según la normal de la dirección de crecimiento. Es esto lo que exagera extraordinariamente los efectos de las correlaciones laterales. Además, este crecimiento lateral produce una ruptura de la simetría *up-down*, por lo que el sistema deja de ser invariable bajo la transformación de $h \rightarrow -h$. Como se vio en el apartado 6.3, en las ecuaciones de crecimiento con simetría *up-down* quedan excluidos todos los términos del tipo $(\nabla h)^{2n}$, pero ahora deben ser incluidos. Por tanto, el caso más simple donde se rompe la simetría *up-down* lo constituye la ecuación de crecimiento que incluye un término no lineal $(\nabla h)^2$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \lambda \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \mathbf{h}(x, t), \quad (\text{KPZ}) \text{ o } (6.32)$$

donde λ es un coeficiente numérico. Esta ecuación fue por primera vez propuesta por Kardar, Parisi y Zhang [6.5] para explicar los exponentes de escalado del modelo BD, es por ello por lo que se la conoce como ecuación KPZ. Se observará que esta ecuación es una extensión de la ecuación EW donde se incluye el término no lineal más simple posible.

[6.5] M. Kardar, G. Parisi, Y. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 889 (1986).

En la Figura 6.13 puede observarse, al igual que antes, un esquema geométrico donde se ilustra el efecto que supone la introducción del término no lineal en la ecuación (6.33). Como $(\nabla h)^2$ es siempre positivo, ahora el efecto no consiste en quitar materia de los puntos más altos y ponerla en los valles sin cambiar la altura promedio, sino en poner nueva materia, en el caso $I > 0$, en donde la pendiente local sea mayor, o bien quitarla de ahí en el caso de que $\lambda < 0$. La altura promedio no permanece constante sino que crece, lo que constituye la fuerza conductora de la evolución de la interfase.

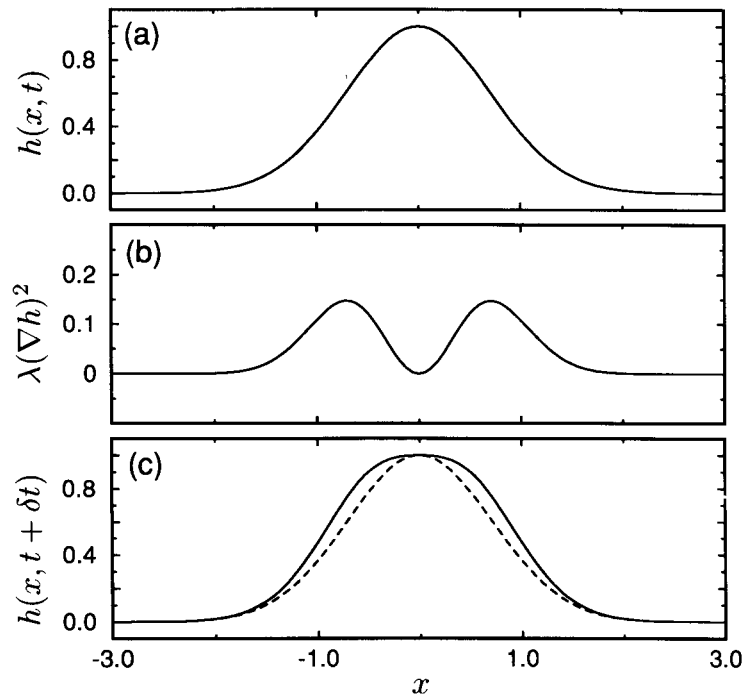


Figura 6.13: Efecto del término no lineal $(\nabla h)^2$ en la morfología de la interfase. (a) Interfase a tiempo t . (b) Contribución del término $I(\nabla h)^2$. (c) Interfase a tiempo $t + \delta t$.

Debemos señalar que la ecuación KPZ sólo es posible resolverla analíticamente para el caso bidimensional ($d = 1$), dado su carácter no lineal. En los demás casos ($d > 1$) debemos recurrir a métodos aproximados de resolución como la renormalización de grupos o la simulación numérica. En cuanto a la renormalización de grupos, debemos indicar que la resolución de ecuaciones estocásticas mediante esta técnica requiere unos avanzados conocimientos, lo que desborda los objetivos de este texto, por ello emplazamos al lector interesado en esta técnica de resolución a la referencia [6.1]. Por otro lado, nos encontramos con la simulación numérica, esta técnica permite la integración numérica de la ecuación KPZ

mediante el método de diferencias finitas. De esta manera, para el caso $d = 2$ se obtienen los exponentes de escalado [6.6]:

$$\mathbf{a} = 0.380 \pm 0.005 \quad \mathbf{b} = 0.240 \pm 0.005 .$$

Finalmente, en la Tabla 6.3 se indica la ecuación de crecimiento que describe el modelo BD y los exponentes de escalado característicos.

Ecuación	d	\mathbf{a}	\mathbf{b}	z
$\frac{\partial h}{\partial t} = \mathbf{n} \nabla^2 h + \frac{\mathbf{l}}{2} (\nabla h)^2 + \mathbf{h}(x, t)$	1	1/2	1/3	3/2
	2	0.38	0.24	1.58

Tabla 6.3: Ecuación de crecimiento del modelo KPZ y sus correspondientes exponentes de escalado.

6.4.4 Difusión Superficial

En el modelo de RD con relajación superficial se introdujo la posibilidad de que las partículas puedan desplazarse, en una área local muy próxima a su posición de deposición, buscando una posición de menor altura. Pero este mecanismo de relajación superficial introducido en este modelo, denominado tensión superficial, no es el único que puede actuar. También en los procesos de deposición suele ser bastante frecuente la existencia de movimientos de las partículas depositadas sobre la superficie del sustrato, buscando posiciones energéticamente más favorables. Estos movimientos sobre la superficie del sustrato reciben el nombre de movimientos de difusión superficial y modifican sustancialmente el comportamiento de la interfase. A continuación se discutirán las posibles vías que tenemos para introducir la difusión superficial en las ecuaciones de crecimiento.

La difusión superficial implica que las partículas depositadas generan una corriente macroscópica $j(x,t)$, que viene a ser un vector paralelo a la superficie promedio local. Sin tener en cuenta procesos de desorción, y dado que la cantidad total de partículas debe permanecer constante, los cambios en la altura de la interfase se deben exclusivamente a corrientes no nulas a lo largo de la superficie. En este caso la ecuación más simple posible que da cuenta de la variación de la altura de la interfase con el tiempo debe ser de la forma:

[6.6] J. G. Amar, F. Family, *Phys. Rev. A*, 41, 3399 (1990).

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla j(x,t), \quad (6.33)$$

lo que indica que la variación en la altura es contraria al gradiente de materia en la superficie.

Por otro lado, la corriente de materia está determinada por las diferencias en el potencial químico local:

$$j(x,t) \propto -\nabla \mu(x,t). \quad (6.34)$$

Para obtener la dependencia explícita del potencial químico local podemos recurrir tanto a argumentos quimicofísicos como de simetría.

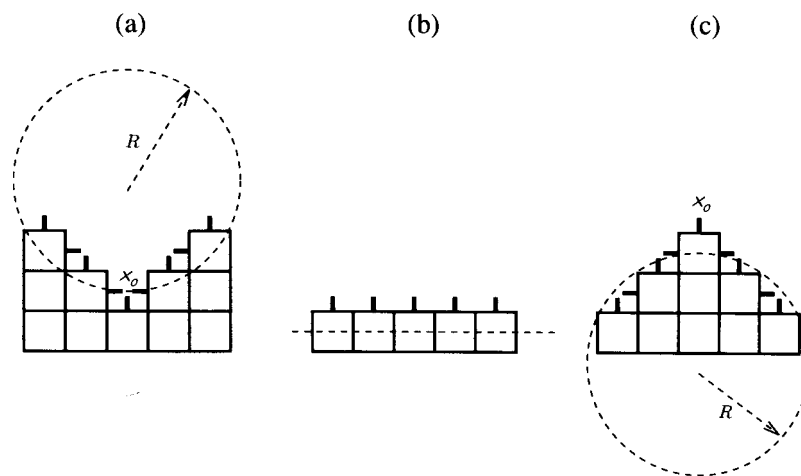


Figura 6.14: Esquema de las tres posibles geometrías locales de una interfase. (a) Valle local donde está favorecida la deposición de los átomos. (b) Plano donde el potencial químico es 0. (c) Valle local negativo donde está desfavorecida la deposición de los átomos.

La difusión superficial es un proceso activado. El movimiento de un átomo por la superficie no depende de la altura local de la interfase, sino que está determinado directamente por el número de enlaces que debe romper y formar para difundir. A su vez, este número de enlaces que debe romper y formar, depende de la curvatura local de la interfase en dicho punto. A medida que la curvatura aumenta, el número de enlaces que debe romper una partícula al difundir, aumenta también. En la Figura 6.14(a) se muestra que cuando el radio de curvatura local R es positivo, el movimiento de difusión desde el punto x_0 exige la ruptura de más enlaces de los que forma, y por ello este movimiento no resulta favorecido. En cambio, cuando el radio de curvatura local es negativo (Figura 6.14(c)), la partícula debe romper menos enlaces de los que forma al difundir desde x_0 , por lo que dicho movimiento está favorecido. Además, cuando la interfase es plana (Figura 6.14(b)), el radio de curvatura local es ∞ , y el número de enlaces que se deben romper o formar al difundir es igual, por lo que el

potencial químico para el movimiento es nulo. Si tenemos en cuenta lo dicho, la aproximación más simple para el potencial químico local debería resultar proporcional a $-1/R$, que a su vez es proporcional a $\nabla^2 h(x,t)$:

$$\mathbf{m}(x,t) \propto -1/R \propto \nabla^2 h(x,t), \quad (6.35)$$

la combinación de las ecuaciones (6.34), (6.35) y (6.36) nos llevan a:

$$\frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = -K\nabla^4 h(x,t), \quad (6.36)$$

donde el término $\nabla^4 h$ da cuenta de la relajación por difusión superficial. Si tenemos en cuenta que todo proceso de deposición posee una aleatoriedad inherente, como ya hemos indicado, debemos añadir a la ecuación (6.37) un término de ruido estocástico:

$$\frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = -K\nabla^4 h(x,t) + \mathbf{h}(x,t), \quad (\text{WV-DT}) \text{ o } (6.37)$$

obteniendo una ecuación de crecimiento donde se tiene en cuenta la difusión superficial y la deposición aleatoria. Esta ecuación fue introducida independientemente por Wolf y Villain [6.7], y Das Sarma y Tamborenea [6.8]. Por esta razón la llamaremos ecuación WV-DT.

Dado que la ecuación de crecimiento (6.37) es lineal, y análogamente a como procedimos en el caso de la ecuación EW, emplearemos los argumentos de escalado para deducir los exponentes. Si consideramos que la interfase $h(x,t)$ es autoafín y aplicamos las transformaciones siguientes a la ecuación (6.37):

$$x \rightarrow x' = bx \quad (6.38)$$

$$h \rightarrow h' = b^a h \quad (6.39)$$

$$t \rightarrow t' = b^z t, \quad (6.40)$$

operando llegamos a:

$$b^{a-z} \frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = -b^{a-4} K\nabla^4 h + b^{\frac{1}{2}(d+z)} \mathbf{h}(x,t), \quad (6.41)$$

multiplicando ambos miembros de la ecuación por b^{z-a} obtenemos:

$$\frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = -b^{z-4} K\nabla^4 h + b^{\frac{d+z}{2}-a} \mathbf{h}(x,t). \quad (6.42)$$

[6.7] D. E. Wolf, J. Villain, *Europhys. Lett.*, 13, 389 (1990).

[6.8] S. Das Sarma, P. Tamborenea, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 325 (1991).

Como esta última ecuación tiene que ser independiente del factor de escalado b , los exponentes deben cumplir que:

$$\mathbf{a} = \frac{4-d}{2} \quad \mathbf{b} = \frac{4-d}{8} \quad z = 4 \quad (6.43)$$

En la Tabla 6.4 se muestran los exponentes de escalado característicos obtenidos para la ecuación de crecimiento (6.37).

Ecuación	d	\mathbf{a}	\mathbf{b}	z
$\frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = -K\nabla^4 h + \mathbf{h}(x,t)$	1	3/2	3/8	4
	2	1	1/4	4

Tabla 6.4: Ecuación de crecimiento del modelo que considera la difusión superficial y sus correspondientes exponentes de escalado.

Como ya hemos indicado, la tensión superficial y la difusión superficial son dos modalidades de actuación de un mecanismo de relajación superficial. Por ello no resulta extraño que podamos incluir la tensión y la difusión superficial en una única ecuación, combinando las ecuaciones EW y (6.37):

$$\frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = \mathbf{n}\nabla^2 h - K\nabla^4 h + \mathbf{h}(x,t). \quad (6.44)$$

Esta ecuación contiene todos los términos lineales relevantes para describir la evolución de una interfase que crece por agregación de material y donde interviene los dos mecanismos básicos de relajación superficial: la difusión y la tensión superficial. La competencia entre los términos lineales $\nabla^2 h$ (tensión superficial) y $\nabla^4 h$ (difusión superficial) origina una longitud de transición o *crossover* L_1 :

$$L_1 = \left(\frac{K}{\mathbf{n}} \right)^{1/2}. \quad (6.45)$$

Dicha longitud de escala característica del sistema, delimita dos regímenes de escalado diferentes. Así, para pequeñas longitudes de escala $L \ll L_1$, la morfología queda determinada totalmente por el mecanismo de la difusión superficial, el término relevante es $K\nabla^4 h$, y el sistema responde a los exponentes de escalado resumidos en la Tabla 6.4. Por el contrario, a grandes longitudes de escala $L \gg L_1$, predomina el mecanismo de tensión superficial, es decir, el término $\mathbf{n}\nabla^2 h$ característico de la ecuación de EW, y por tanto los exponentes que

caracterizan el comportamiento de escalado del sistema son los correspondientes a la ecuación de EW.

En la Tabla 6.5 se muestran las ecuaciones que predominan en los dos regímenes de escalado mencionados, así como los exponentes de escalado característicos de cada uno de ellos.

Longitud de escala	Ecuación	a	b	z
$L \ll L_1$	$\frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = -K\nabla^4 h + \mathbf{h}(x,t)$	$\frac{4-d}{2}$	$\frac{4-d}{8}$	4
$L \gg L_1$	$\frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = \mathbf{n}\nabla^2 h + \mathbf{h}(x,t)$	$\frac{2-d}{2}$	$\frac{2-d}{4}$	2

Tabla 6.5: Regímenes de la ecuación de crecimiento que considera la relajación superficial y sus correspondientes exponentes de escalado.

6.4.5 Difusión Superficial con Efectos no Lineales

Al incluir los procesos de relajación superficial en las ecuaciones de crecimiento, hasta ahora hemos considerado términos lineales exclusivamente. Sin embargo, no debemos descartar la posibilidad de que existan términos no lineales. La aproximación más simple que contempla efectos no lineales en la difusión superficial es aquella que se obtiene añadiendo un término no lineal a la ecuación (6.37). Pero antes debemos tener en cuenta que el término añadido debe cumplir la ecuación (6.34), ya que el proceso de crecimiento está controlado por difusión. Es decir, el término debe ser conservativo*, el número de partículas sobre la superficie no cambia. Es por esta razón que el término no lineal de la ecuación KPZ debe ser descartado. En la Figura 6.15 se muestra una interpretación geométrica del concepto de término conservativo. El primer término no lineal conservativo que podemos incluir es $\nabla^2(\nabla h)^2$:

$$\frac{\mathcal{I}h}{\mathcal{I}t} = -K\nabla^4 h + I_1 \nabla^2(\nabla h)^2 + \mathbf{h}(x,t). \quad (6.46)$$

A partir de la renormalización de grupos es posible deducir los exponentes de escalado de esta ecuación [6.1], obteniéndose:

* Estrictamente hablando, un término de una ecuación de crecimiento es conservativo si la integral de dicho término a lo largo de todo el sistema es igual a cero.

$$\mathbf{a} = \frac{4-d}{3} \quad \mathbf{b} = \frac{4-d}{8+d} \quad \mathbf{z} = \frac{8+d}{3}. \quad (6.47)$$

En la Tabla 6.6 se muestran los exponentes de escalado característicos que se obtienen cuando se consideran términos no lineales en la difusión superficial.

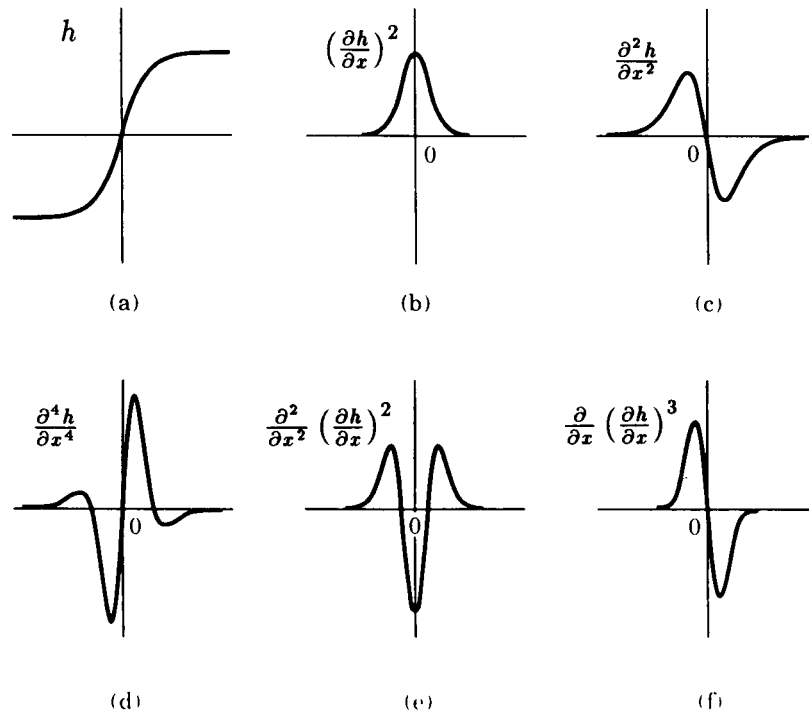


Figura 6.15: Interpretación geométrica de los diferentes términos lineales y no lineales aparecidos en las ecuaciones de crecimiento. (a) Segmento de una superficie. (b)-(f) Efecto de los diferentes términos en el segmento (a).

Ecuación	d	\mathbf{a}	\mathbf{b}	\mathbf{z}
$\frac{\mathcal{H}h}{\mathcal{H}t} = -K\nabla^4 h + I_1 \nabla^2 (\nabla h)^2 + \mathbf{h}(x,t)$	1	1	1/3	3
	2	2/3	1/5	10/3

Tabla 6.6: Ecuación de crecimiento que considera los efectos no lineales de la difusión superficial y sus correspondientes exponentes de escalado.

6.4.6 Ecuación de Kuramoto-Sivashinsky

Finalmente, introduciremos una ecuación de crecimiento que engloba a todos los procesos descritos en este capítulo. Esta ecuación contempla el efecto de la tensión

superficial, la difusión superficial, el término no lineal de la ecuación KPZ, la difusión superficial con efectos no lineales, y el término de ruido:

$$\frac{\mathfrak{H}h}{\mathfrak{H}t} = \mathbf{n}\nabla^2 h - K\nabla^4 h + \frac{\mathbf{I}}{2}(\nabla h)^2 + \mathbf{I}_1\nabla^2(\nabla h)^2 + \mathbf{h}(x,t). \quad (6.48)$$

Esta ecuación, sin el término de ruido, fue introducida por Kuramoto y Sivashinsky hace ya unos años, es por ello por lo que se la conoce como ecuación de Kuramoto-Sivashinsky ruidosa (KS). Esta ecuación admite todos los posibles regímenes de escalado, desde el dado por el modelo RD hasta el descrito por la ecuación (6.46), pasando por el dado por las ecuaciones EW, (6.37) y KPZ. Ha sido aplicada con éxito en el estudio de la erosión de superficies por bombardeo con iones (*Ion Sputtering*). Es evidente que esta ecuación predice distintos comportamientos de escalado en función del peso relativo de los diferentes términos entre sí.

Cada una de las ecuaciones de crecimiento con sus exponentes de escalado tratados en este capítulo constituyen una *clase universal*. Es decir, cuando dos sistemas poseen los mismos exponentes de escalado, estos pertenecen a una misma clase universal y están descritos por la ecuación de crecimiento correspondiente. En la Tabla 6.7 se resumen las clases universales básicas expuestas y sus exponentes para los casos $d = 1$ y $d = 2$.

Nombre	Ecuación	d	\mathbf{a}	\mathbf{b}	z
RD	$\frac{\mathfrak{H}h(x,t)}{\mathfrak{H}t} = \mathbf{h}(x,t)$	1	-	1/2	-
(6.17)		2	-	1/2	-
EW	$\frac{\mathfrak{H}h}{\mathfrak{H}t} = \mathbf{n}\nabla^2 h + \mathbf{h}(x,t)$	1	1/2	1/4	2
(6.18)		2	0	0	2
KPZ	$\frac{\mathfrak{H}h}{\mathfrak{H}t} = \mathbf{n}\nabla^2 h + \frac{\mathbf{I}}{2}(\nabla h)^2 + \mathbf{h}(x,t)$	1	1/2	1/3	3/2
(6.32)		2	0.38	0.24	1.58
WV-DT	$\frac{\mathfrak{H}h}{\mathfrak{H}t} = -K\nabla^4 h + \mathbf{h}(x,t)$	1	3/2	3/8	4
(6.37)		2	1	1/4	4
-	$\frac{\mathfrak{H}h}{\mathfrak{H}t} = -K\nabla^4 h + \mathbf{I}_1\nabla^2(\nabla h)^2 + \mathbf{h}(x,t)$	1	1	1/3	3
(6.46)		2	2/3	1/5	10/3

Tabla 6.7: Ecuaciones de crecimiento básicas y sus correspondientes exponentes de escalado.

7 Evolución de la Interfase Sólido/Líquido: Dealeado del b-latón

7.1 Introducción

La descripción cuantitativa de la dinámica interfacial es importante en muchos campos científicos. En el caso de la electroquímica es particularmente interesante en aquellos procesos donde tiene lugar la formación y destrucción de fases sólidas.

Los materiales sólidos multicomponentes, tales como las aleaciones metálicas, en contacto con una fase líquida o gaseosa pueden sufrir, bajo ciertas condiciones, una pérdida de un componente inducida por el ambiente. En este caso, las propiedades del material, en general, y de su superficie, en particular, son modificadas drásticamente. Este proceso de disolución selectiva se le conoce con el nombre de *dealeado*, y a pesar de jugar un papel importante en la ciencia de la corrosión metálica [7.1, 7.2, 7.3], continúa aún sin ser entendido plenamente. El dealeado puede ocurrir espontáneamente o dentro de una ventana de potencial, normalmente próxima al potencial a circuito abierto de la aleación en el medio agresivo.

En las aleaciones binarias, el dealeado implica la electrodisolución del componente más reactivo (MRC), mientras el componente menos reactivo (LRC) permanece inalterado. Consecuentemente, a medida que la aleación se disuelve, su superficie se va recubriendo de una capa rica en el LRC, la cual provoca una disminución en la electrodisolución de la aleación [7.2]. En algunos casos, el dealeado da lugar a la redistribución del LRC residual y a la formación de nanoporos que pueden producir corrosión por *pitting* [7.4].

Las aleaciones binarias tales como el latón (aleaciones de Cu-Zn), el cual constituye uno de los materiales más empleados en aplicaciones técnicas, puede ser considerado como un sistema modelo para estudiar la cinética y el mecanismo de dealeado en medios acuosos agresivos mediante técnicas electroquímicas [7.5, 7.6]. De hecho, la electrodisolución del

[7.1] L. Schreir, R. A. Jarman, G. T. Burnstein, *Corrosion*, Butterworth, Oxford, Vol. I. (1994).

[7.2] I. C. Oppenheim, D. J. Trevor, C. E. D. Chidsey, P. L. Trevor, K. Sieradzki, *Science* 254, 687 (1991).

[7.3] K. Sieradzki, R. R. Corderman, K. Shukla, R. C. Newman, *Philos. Mag.*, 59, 713 (1989).

[7.4] N. Dimitrov, J. A. Mann, K. Sieradzki, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 98 (1999).

[7.5] R. C. Newman, T. Shahrabi, K. Sieradzki, *Corros. Sci.*, 28, 873 (1988).

latón en tales medios tiene lugar a la velocidad de unos pocos $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, produciendo especies iónicas solubles de Zn^{2+} e islas de Cu distribuidas sobre la superficie de la aleación.

Se han propuesto dos modelos principalmente para describir la cinética de dealeado de una aleación binaria, dependiendo de si la etapa determinante de velocidad es la difusión de vacancias en el seno de la aleación [7.7, 7.8] o la difusión superficial del LRC [7.9]. En principio, la evolución de la topografía durante la electrodisolución debería ser un reflejo del mecanismo de dealeado. Así, el estudio de la dinámica de la interfase aleación/medio agresivo [7.10] puede ser interesante para averiguar el mecanismo de formación y destrucción de fases sólidas, lo cual es crucial a la hora de controlar las propiedades de estos materiales y de mejorar la morfología de la superficie del sólido y su calidad.

Los datos de la evolución de la interfase pueden ser interpretados empleando la teoría del escalado dinámico [7.10, 7.11]. Tal y como se trató en el capítulo anterior, para un sólido de tamaño L , esta teoría predice que el ancho de la interfase x aumenta con el tiempo t según $x \propto t^b$ para $t \rightarrow 0$, y con L según $x \propto t^a$ para $t \rightarrow \infty$. El ancho de la interfase corresponde a la raíz cuadrada de la rugosidad de la superficie. Los valores de a , b y z , es decir, los exponentes estático, de crecimiento, y dinámico, respectivamente, dependen del proceso físico que domina la dinámica interfacial. El papel de la difusión superficial en la evolución de la interfase ha sido inferido a partir del escalado dinámico de las imágenes STM *ex situ* obtenidas durante el dealeado del β -latón en disolución acuosa de 0.5 M cloruro sódico [7.12]. En este caso, el valor de $a = 0.8$ obtenido, resultó ser consistente con un proceso de dealeado controlado por la difusión superficial [7.11], aunque para la caracterización completa de la interfase son necesarios los valores de b y z .

[7.6] G. T. Burnstein, G. Gao, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 912 (1994).

[7.7] H. W. Pickering, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 698 (1967).

[7.8] J. D. Fritz, H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 3209 (1991).

[7.9] K. Sieradzki, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2868 (1993).

[7.10] F. Family, *J. Physica A*, 168, 561 (1990).

[7.11] A. L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).

[7.12] J. Morales, P. Esparza, S. González, L. Vázquez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Langmuir*, 12, 500 (1996); G. Fernández, *Tesis Doctoral*, Universidad de La Laguna (1998).

En este capítulo se proporciona una caracterización completa de la dinámica interfacial del dealeado del β -latón en disolución acuosa de 0.5 M cloruro sódico, mediante datos de microscopía de efecto túnel *in situ* (STM *in situ*), técnicas electroquímicas, microscopía de barrido electrónico (SEM), análisis de dispersión de energía de rayos X (EDAX), y simulación Monte Carlo. Los resultados experimentales son consistentes con un proceso complejo en el que el dealeado conduce a la formación de especies iónicas complejas solubles de Zn^{2+} , vacancias en la superficie de la aleación y adátomos de Cu. La cinética de la reacción global está determinada por la difusión superficial de átomos de Cu con interacciones con los iones cloruro presentes en la disolución. Después de eliminar varias capas de Zn, la dinámica interfacial exhibe una transición desde un régimen de rugosidad estable a uno inestable. Esta transición tiene lugar como consecuencia de la competencia entre la difusión superficial de los átomos de Cu y la tensión superficial negativa resultante de la formación de islas de Cu y de huecos por agregación de vacancias. El término de tensión superficial negativa tiene su origen en el aumento de la electrodisolución del Zn en las cavidades. La evolución global de la interfase puede ser descrita por una ecuación diferencial estocástica en la que se incluyen los términos de difusión superficial y tensión superficial negativa.

7.2 Aspectos Experimentales

Las medidas electroquímicas se realizaron en disolución acuosa 0.5 M de cloruro sódico, en el rango de temperatura $278 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$, empleando una celda electroquímica de vidrio convencional de tres electrodos acoplada a un termostato de agua ($\pm 0.1 \text{ K}$). El electrodo de trabajo consistió en una lámina cuadrada de β -latón (47% Zn, 53% Cu) de 0.5 cm^2 de área aparente. El contraelectrodo consistió en un anillo de Pt policristalino colocado mirando hacia el electrodo de trabajo, y de mayor área que este último. Se utilizó un electrodo de calomelano saturado (SCE) como referencia.

Los electrodos de trabajo se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [7.12]. Cada pieza de latón se sometió a pulido húmedo empleando papeles de lija de diferentes grosores, para finalmente ser pulido con pasta de alúmina de $1 \mu\text{m}$. A continuación se lavó la pieza con acetona destilada en un baño de ultrasonidos, luego dos veces con agua destilada, y se secó con aire a temperatura ambiente. Posteriormente, la pieza

metálica se sometió a un tratamiento térmico de 150°C durante 2 horas en atmósfera de Ar [7.13]. Este tratamiento relaja las tensiones internas sin afectar a las propiedades del metal, al mismo tiempo que mejora la homogeneidad de la superficie, asegurando la reproducibilidad de los resultados. Las imágenes STM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de la superficie del β -latón resultante, muestran una topografía relativamente lisa con un valor de rugosidad (α) de 1.9 nm.

Se registraron voltamperogramas cíclicos a 0.05 V/s desde $E = -1.5$ V a 0.25 V, curvas de polarización a 0.005 V/s desde $E = -0.68$ V a -0.2 V, y se hicieron medidas de potencial a circuito abierto. También se registraron cronoamperogramas a potenciales constantes desde $E = -0.8$ V a -0.45 V. Las disoluciones se prepararon a partir de cloruro sódico de reactivos de análisis y agua Milli-Q. Previamente a cada medida, se eliminó el oxígeno presente en la disolución de trabajo mediante barboteo de Ar durante 2 horas.

Las imágenes STM *in situ* se obtuvieron a 298 K empleando un NanoScope IIE (Santa Barbara C. A.) en una celda electroquímica de KEL-F. En este caso, se utilizó como electrodo de trabajo un β -latón de 0.5 cm^2 de área aparente, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de Pd/H₂. Las puntas de Pt-Ir se recubrieron de Apiexon para minimizar la contribución de corriente faradaica a la corriente túnel. Las condiciones túnel empleadas durante las medidas fueron las siguientes: $E_{tip} = 0.35$ V, $i_t = 10$ nA, y $E_{bias} = 0.25$ V. Antes de iniciar cada experiencia, se registraron imágenes STM *in situ* de amplias regiones de baja rugosidad de la superficie del β -latón sin que circulara corriente faradaica neta. En estas condiciones, no fueron observados cambios apreciables en la topografía del β -latón ni en la rugosidad de la superficie debido a efectos de *drift*, al menos después de permanecer en la misma zona durante más de 10 min. El dealeado del β -latón fue investigado en condiciones galvanostáticas de densidad de corriente aparente $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, y en el intervalo de tiempo $0 \text{ s} \leq t \leq 5000 \text{ s}$.

Se realizaron medidas adicionales de SEM y EDAX del β -latón después de ser sometido a una corriente de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de dealeado durante 1 hora. También se han desarrollado simulaciones Monte Carlo de la evolución de la interfase durante el dealeado del β -latón.

Los potenciales dados en el texto están siempre referidos a la escala del SCE.

[7.13] *Metal Handbook*, 9th Edition, Vol. 4, Heat Treating of Copper Alloys, p. 719, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1981).

7.3 Resultados

7.3.1 Datos Electroquímicos

Medidas de Potencial a Circuito Abierto de β -latón en Disolución Acuosa 0.5 M de Cloruro Sódico

El potencial a circuito abierto, E_{oc} , del β -latón fue seguido durante 5 horas a 298 K. Previamente a la medida, el latón fue mantenido durante 120 s a $E = -0.85$ V para reducir las posibles especies de óxido superficiales existentes, luego se dejó de aplicar dicho potencial y se siguió la evolución del E_{oc} con el tiempo (Figura 7.1). Inicialmente, E_{oc} aumentó desde -0.70 V hasta -0.50 V en aproximadamente 50 s, para finalmente alcanzar $E_{oc} \approx -0.32$ V después de 5 horas. En la Figura 7.1 se muestran también los E_{oc} del Cu y Zn, en las mismas condiciones experimentales, obtenidos a partir de alambres de dichos metales. Los valores para el β -latón obtenidos en el rango -0.50 V $\leq E_{oc} \leq -0.32$ V son sólo ligeramente más negativos que los valores del E_{oc} del Cu, pero casi 0.60 V más positivos que el correspondiente al del Zn.

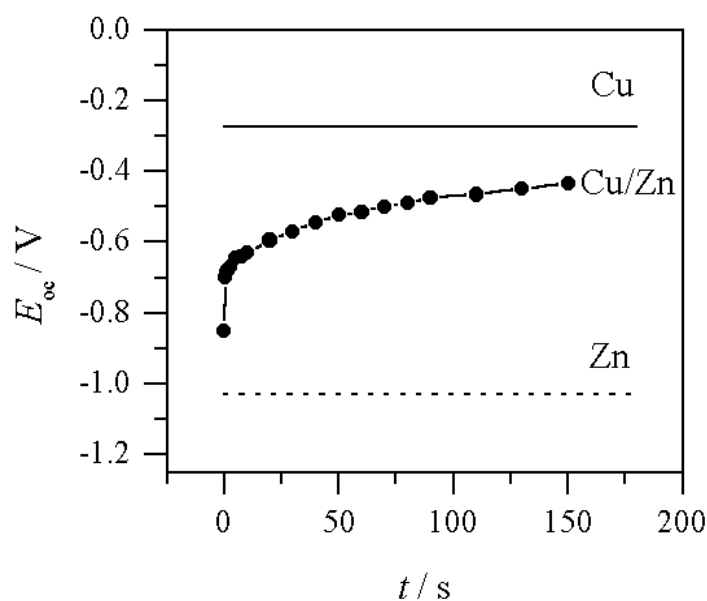


Figura 7.1: Evolución del potencial a circuito abierto (E_{oc}) con tiempo en 0.5 M NaCl para el β -latón, Cu y Zn.

El cambio en el E_{oc} es una primera indicación de la espontaneidad del dealeado del β -latón en la disolución de 0.5 M de cloruro sódico bajo condiciones de circuito abierto y de las características iniciales de la superficie del latón. Este cambio inicial de la superficie del β -latón es prácticamente imposible de seguir, ya que para obtener una imagen STM de 1×1

μm^2 en las condiciones de trabajo se requieren unos 2 min, un tiempo mayor que el implicado en dicho cambio inicial.

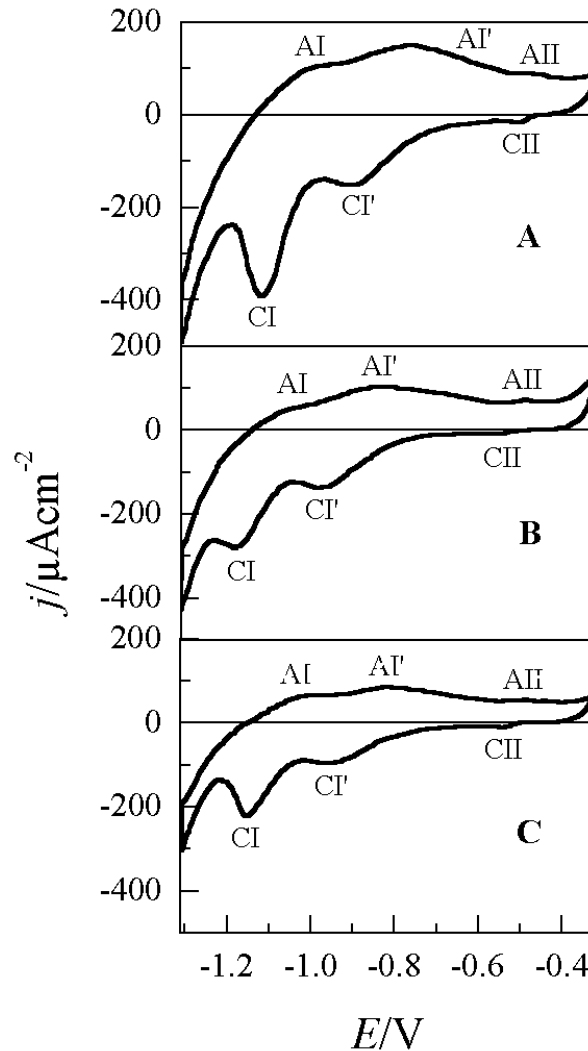


Figura 7.2: Voltamogramas de β -latón en 0.5 M NaCl a 0.05 V/s a diferentes temperaturas. (A) 318 K, (B) 298 K y (C) 278 K.

Datos Voltamétricos

Los voltamperogramas del β -latón en disolución acuosa 0.5 M de cloruro sódico registrados a 0.05 V/s y a diferentes temperaturas (Figura 7.2) muestran dos picos de corriente conjugados anchos (AI/CI y AI'/CI') en el rango de potencial $-1.2 \text{ V} \leq E \leq -0.6 \text{ V}$. Estos picos han sido relacionados con la electrodisolución/electrodeposición de Zn [7.12]. Por otro lado, los pequeños pares de picos AII/CII a -0.45 V han sido asignados a la electroadsorción/electrodesorción de los iones cloruro sobre una superficie enriquecida en Cu

resultante de la electrodisolución de Zn [7.12]. La adsorción de iones cloruro sobre Cu da lugar a la formación de una capa de CuCl [7.14]. A medida que la temperatura disminuye desde 318 K a 278 K, la carga implicada en los picos de corriente disminuye a pesar de que las características voltamétricas permanecen cualitativamente inalteradas.

Las curvas de polarización registradas a 0.005 V/s desde $E = -0.9$ V a diferentes temperaturas (Figura 7.3) muestran un primer pico anódico ancho seguido por una densidad de corriente j_L constante en la que dos picos anódicos anchos de pequeña altura se superponen. Estos picos son restos de los picos AI y AII mostrados en la Figura 7.2. Esta plataforma de corriente se extiende sobre un rango de potencial que disminuye a medida que la temperatura aumenta. Al alcanzar el potencial de corrosión, E_c , se observa un incremento importante de la corriente, el valor de E_c se hace más catódico a medida que disminuye la temperatura. Después de anodizar a $E < E_c$, el análisis de la disolución de trabajo mediante espectroscopia de absorción atómica sólo muestra la presencia de especies iónicas solubles de Zn^{2+} . Mientras que para $E > E_c$, son detectadas especies solubles de Cu^+ [7.14] y de Zn^{2+} [7.12].

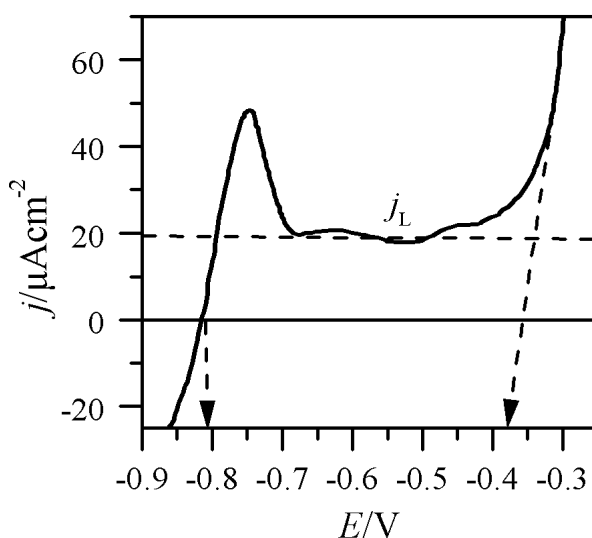


Figura 7.3: Curva de polarización anódica de β -latón en disolución acuosa 0.5 M NaCl obtenida a $v = 0.005$ V/s y 298 K. El tramo discontinuo horizontal indica la densidad de corriente límite de dealeado. $E_{oc} = -0.81$ V a $t = 0$. $E = -0.38$ V es el límite superior de potencial para la electrodisolución selectiva de Zn.

Los datos voltamétricos obtenidos con el electrodo de disco rotatorio (RDE) son independientes de la velocidad de rotación del electrodo de trabajo en el rango de 0-2000 rpm.

[7.14] C. I. Elsner, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 33, 1735 (1988).

Por tanto, se puede descartar el control por transporte de masa desde la disolución a el proceso electroquímico global.

Cronoamperogramas

Los cronoamperogramas fueron registrados a $E = -0.45$ V, valor situado en el rango de potencial de la meseta de corriente anódica en la curvas de polarización (Figura 7.3). Estos cronoamperogramas se ajustan a una dependencia $j \propto t^{-0.75}$ para el intervalo de tiempo $0 \text{ s} \leq t \leq 100 \text{ s}$ (Figura 7.4(a)), lo cual está de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía para el dealeado del β -latón [7.6, 7.12]. Para $t > 200 \text{ s}$, se alcanza una densidad de corriente anódica estacionaria.

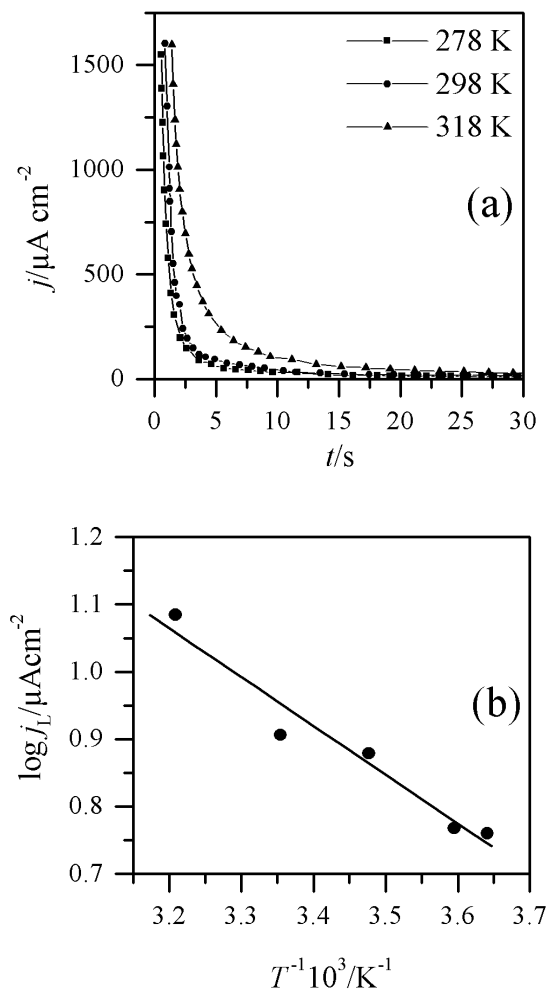


Figura 7.4: (a) Cronoamperogramas de dealeación obtenidos a $E = -0.45$ V a diferentes temperaturas en 0.5 M NaCl. (b) Comportamiento tipo Arrhenius de las densidades de corriente obtenidas de los cronoamperogramas.

La densidad de carga estimada a partir de los transitorios de corriente potencioestáticos y la corriente límite anódica j_L aumentan con la temperatura en el rango 278-318 K. Los valores de j_L obtenidos de los cronoamperogramas para $t > 200$ s se muestran representados como $\log j_L$ vs. $1/T$ en la Figura 7.4(b). Estos datos pueden ser ajustados a una línea recta, y de la pendiente de esta recta se puede estimar una energía de activación aparente $\Delta E_a^* = 12 \pm 4$ KJ/mol. En principio, esta relación podría ser relacionada con la energía de activación de un proceso controlado por difusión desde la disolución [7.15]. Sin embargo, esta posibilidad debe ser descartada dado que no se ha observado una dependencia de j_L con la agitación de la disolución.

La dependencia $j \propto t^{-0.75}$ es consistente con un dealeado del β -latón cuya cinética está controlada por la difusión superficial [7.6, 7.12]. De esta manera, el valor ΔE_a^* puede ser relacionado con la energía de activación de la difusión superficial de los átomos Cu, bien sobre una superficie de una aleación enriquecida en Cu o sobre una superficie de Cu.

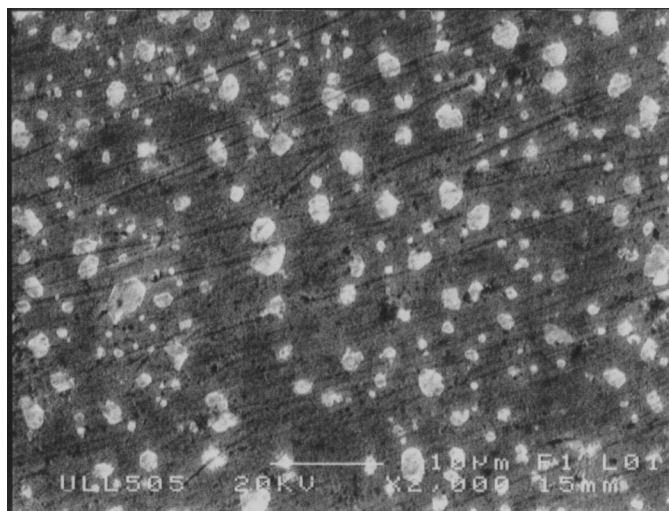


Figura 7.5: Imagen SEM de β -latón después de 1 hora de anodización en 0.5 M NaCl a $E = -0.48$ V.

7.3.2 Datos del Análisis SEM y EDAX

Las microfotografías SEM (Figura 7.5) de las superficies del β -latón obtenidas después de la anodización a $E = -0.48$ V ($E < E_c$) durante 1 hora, muestran unas pocas islas de

[7.15] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York y London, p. 480 (1941).

tamaño micrométrico y una gran cantidad de islas de tamaño entre 100 y 300 nm, muchas de las cuales aparecen en el fondo de la microfotografía. También se pueden observar huecos producidos por el dealeado, con tamaños entre 100-300 nm. El EDAX muestra que la gran mayoría de las islas son ricas en Cu.

7.3.3 Resultados de las Imágenes STM *in situ*

Secuencia de Imágenes STM

La secuencia de imágenes STM *in situ* ($1500 \times 1500 \text{ nm}^2$) de la superficie inicial del β -latón tomadas a corriente total nula ($E_{oc} \approx -0.8 \text{ V}$) muestran una topografía de baja rugosidad constituida por terrazas y escalones (Figura 7.6(a)). El tiempo necesario para capturar una imagen STM es de aproximadamente de 40 s, en este intervalo de tiempo E_{oc} incrementa desde -0.8 V a -0.5 V (Figura 7.1). Por dicha razón, las imágenes STM tomadas como referencia ($t = 0$) corresponde a una imagen de la superficie del β -latón principalmente recubierta de Cu. Sin embargo, en este periodo de tiempo no se observó ningún cambio en la topografía de la muestra en el rango nanométrico, lo que sugiere que sólo ha sido disuelta la primera capa de Zn.

La imagen STM obtenida después de 3 min de fijar $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 7.6(b)) muestran la formación de islas redondeadas siguiendo las direcciones de los escalones de la Figura 7.6(a). Estas islas de diámetro promedio $\langle d \rangle = 160 \text{ nm}$ (Figura 7.7, perfil B) corresponden a las islas ricas en Cu que se observan en el SEM (Figura 7.5). También se puede concluir, a partir del análisis de la sección transversal de las imágenes STM (Figura 7.7, perfil B), que la superficie de cada isla es muy lisa. Los valores de $\langle d \rangle$ aumentan lentamente con el tiempo, pero después de eliminar unas 20 capas de átomos de Zn ($t = 30 \text{ min}$) (Figura 7.6(c)), se empiezan a observar cavidades (Figura 7.6(d)-(f)). Para $t > 30 \text{ min}$ (Figura 7.6(d)), un valor límite de $\langle d \rangle = 370 \text{ nm}$ es alcanzado, mientras que las cavidades continúan creciendo en profundidad dentro del seno de la aleación. Debe tenerse en cuenta que bajo las condiciones galvanostáticas del dealeado ($j_L = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), el valor de E se mantiene próximo a E_{oc} ($E = -0.360 \pm 0.003 \text{ V}$).

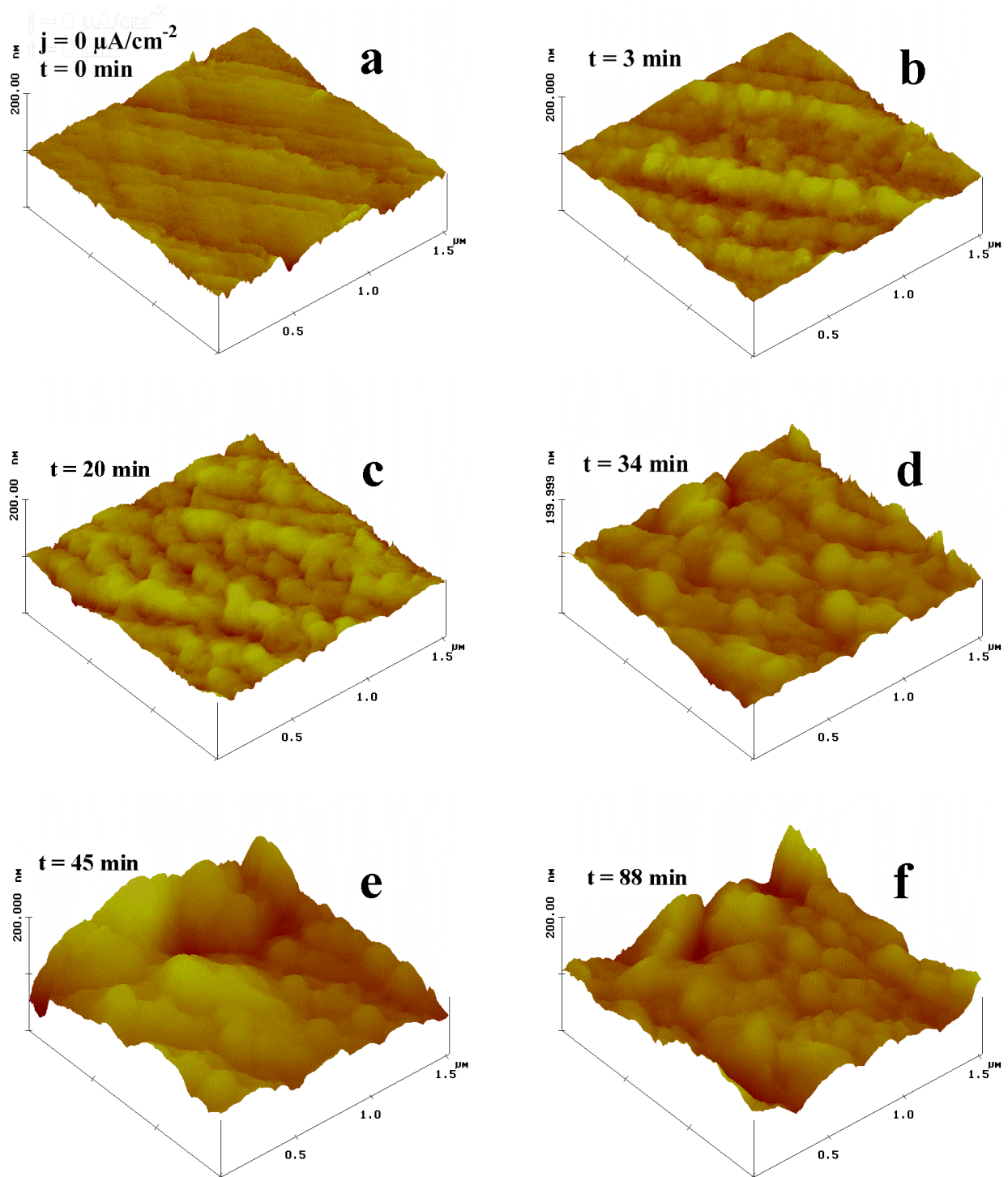


Figura 7.6: Imágenes STM *in situ* ($1500 \times 1500 \text{ nm}^2$, 3D) del dealeado de β -latón en 0.5 M NaCl a $j_L = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 298 K (b-f). La imagen (a) corresponde al β -latón a $j = 0$ y $t = 0$. (a) $-0.8 \text{ V} \leq E_{oc} \leq -0.5 \text{ V}$; (b-f) $E = -0.360 \pm 0.003 \text{ V}$.

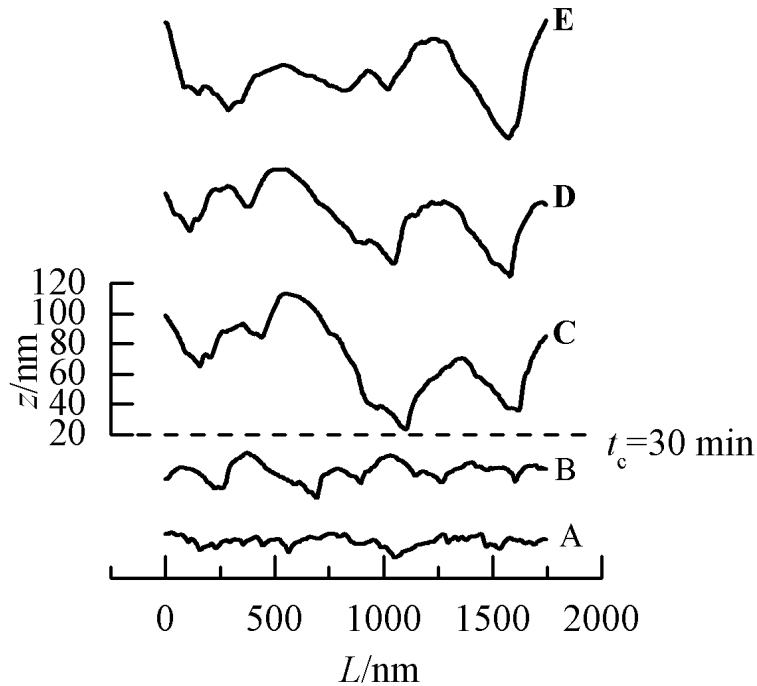


Figura 7.7: Secuencia de secciones transversales del dealeado del β -latón obtenidas de las imágenes STM anteriores. La línea horizontal indica la separación entre los dos regímenes de rugosidad indicados en el texto.

Cinética de Crecimiento de las Islas de Cu

La secuencia de imágenes STM obtenidas durante el dealeado del β -latón (Figura 7.6) y el análisis de sus secciones transversales (Figura 7.7) muestran el aumento del tamaño de las islas de Cu según una dependencia lineal $\langle d \rangle^4 \propto t$ en el rango $0 \text{ s} \leq t \leq 30 \text{ min}$, hasta que el diámetro promedio de las islas es $\langle d \rangle \approx 250 \text{ nm}$ (Figura 7.8(a)). Consecuentemente, en el rango de tiempo en el que es válida la relación $\langle d \rangle^4 \propto t$, el número de islas N disminuye según $N \propto t^{-1/2}$ (Figura 7.8(b)). Esta dependencia de $\langle d \rangle$ y N con el tiempo, es característica de un proceso de crecimiento controlado por difusión superficial [7.11]. En el rango de tiempo $30 \text{ min} \leq t \leq 50 \text{ min}$ tiene lugar un rápido incremento en el tamaño promedio de las islas, para luego alcanzar un valor constante $\langle d \rangle \approx 300 \text{ nm}$ para $t > 30 \text{ min}$. Por tanto, también se observa un aumento en la altura de estas protuberancias sobre la superficie.

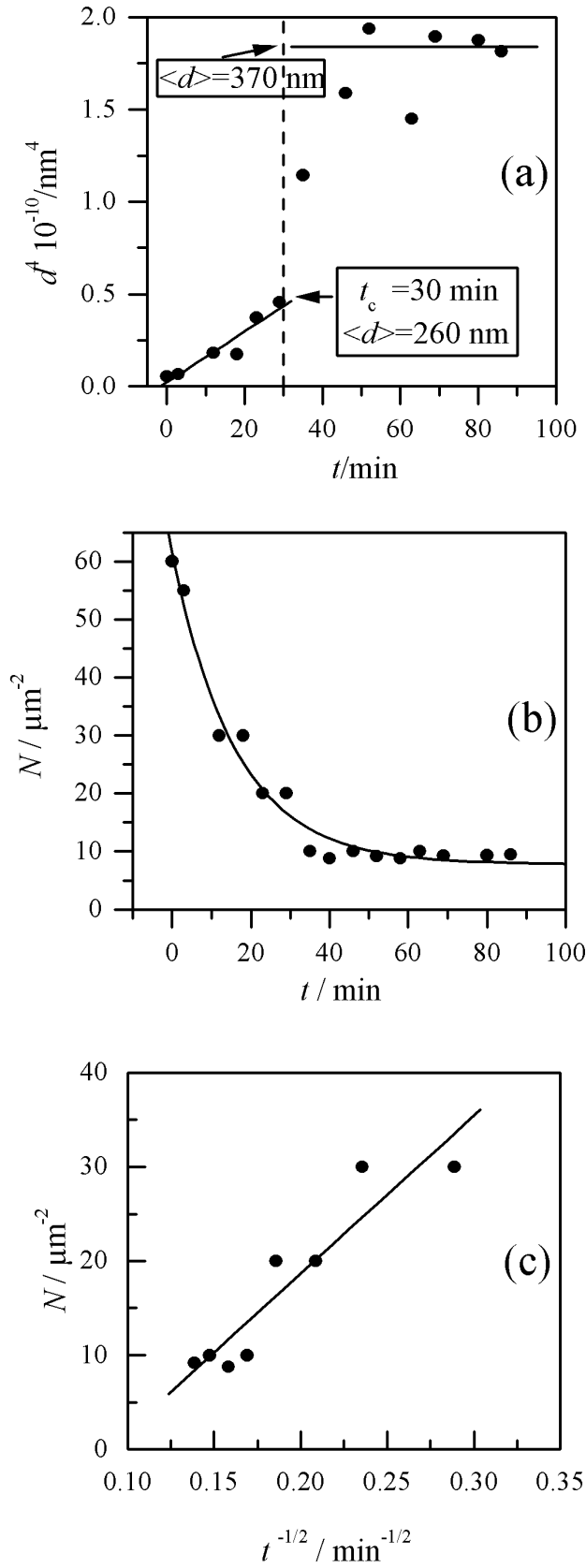


Figura 7.8: Crecimiento de islas de Cu durante el dealeado sobre la superficie del β -latón, (a) d^4 vs. t , (b) N vs. t y (c) N vs. $t^{-1/2}$ ($t < t_c$).

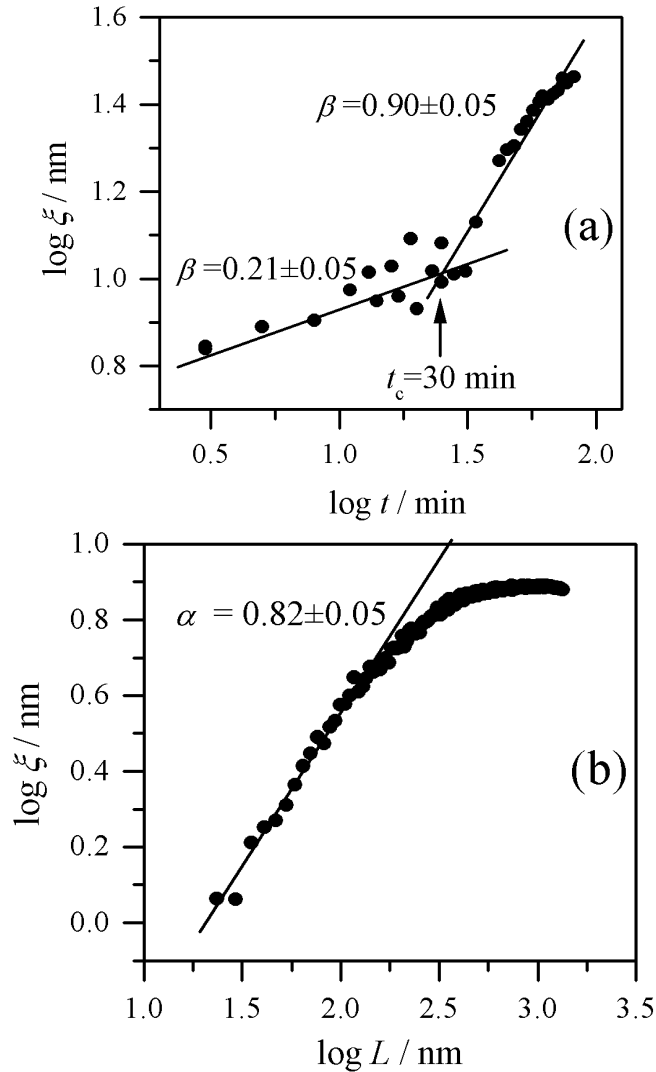


Figura 7.9: Exponentes de escalado dinámico obtenidos a partir de las imágenes STM *in situ*. (a) $\log x$ vs. $\log t$. (b) $\log x$ vs. $\log L$.

7.3.4 Análisis de Escalado Dinámico

El análisis de Escalado Dinámico de las imágenes STM se muestran en las representaciones $\log x$ vs $\log t$ (Figura 7.9(a)) y en $\log x$ vs $\log L$ (Figura 7.9(b)). En el rango $0 \leq t \leq 30$ min, la representación $\log x$ vs $\log t$ da lugar a una línea recta de pendiente $b = 0.21 \pm 0.05$, como cabe esperar para la evolución de una interfase controlada por difusión superficial en un régimen de rugosidad estable [7.11]. Sin embargo, para $t > t_c = 30$ min, la dependencia $\log x$ vs $\log t$ nos permite obtener una línea recta de pendiente $b = 0.90 \pm 0.05$, lo cual es consistente con un desarrollo de cavidades que penetran dentro de la aleación produciendo un incremento importante de rugosidad. Este valor de b indica que la interfase

que se disuelve está bajo un régimen inestable de rugosidad después de la electrodisolución de varias capas de átomos de Zn. Por tanto, el valor $t_c = 30$ min puede ser considerado como un tiempo de transición de dealeado que está relacionado con el cambio desde un régimen de rugosidad estable a inestable.

Para $t = t_c$ y $L < \langle d \rangle$, la representación $\log \mathbf{x}$ vs $\log L$ da lugar a una línea recta de pendiente $\mathbf{a} = 0.82 \pm 0.05$ (Figura 7.9(b)), mientras que para $L > \langle d \rangle$ el valor de \mathbf{x} alcanza un valor prácticamente constante. La longitud de transición L_c está relacionada con el valor límite de $\langle d \rangle \approx 300$ nm. Esto representa el predominio en las imágenes de las longitudes de onda correspondientes a la islas de Cu formadas durante el dealeado del β -latón y determina el límite entre el régimen de evolución de la interfase estable a inestable.

7.3.5 Simulaciones Monte Carlo

Se han desarrollado simulaciones Monte Carlo 3D de la evolución de la interfase, partiendo de una aleación binaria constituida estequiométricamente por un 40% del MRC y 60% del LRC (similar al caso del β -latón), distribuida aleatoriamente en una matriz de $L \times L \times 100$ ($L \leq 200$), y con condiciones de contorno periódicas. La unidad de tiempo Monte Carlo, t_M , se calculó como el tiempo necesario para que todas las partículas de la capa superficial $L \times L$ fueran seleccionadas al azar. Las partículas del MRC seleccionadas, se eliminaron con una probabilidad P_{MRC} que depende de la posición, según $P_{MRC} = 1 - N_v/6$, donde N_v es el número de partículas vecinas de la partícula seleccionada. El desprendimiento de una partícula del MRC implica la formación simultánea de una vacancia en la superficie. Durante el proceso de dealeado sólo son eliminadas las partículas del MRC, mientras que las partículas del LRC permanecen inalteradas ($P_{LRC} = 0$). Una vez que la partícula MRC es eliminada, tanto a las partículas MRC como LRC de la interfase ($N_v < 6$), las cuales están situadas a una distancia $l = na$ de la cavidad generada, donde n es un número entero y a es la unidad de red, se les permite rellenar la cavidad siempre que el movimiento provoque un aumento del número total de partículas vecinas. De esta manera, las partículas del LRC y MRC seleccionadas al azar se desplazan una distancia l (siempre que aumente el número total de vecinos de la partícula en cuestión) con una probabilidad P_s para las partículas del LRC y $1 - P_s$ para las del MRC. Se observó durante las simulaciones que cuando se fija $P_s = 1$, lo cual provoca que las partículas del MRC no difundan sobre la superficie de la aleación y sólo puedan ser eliminadas, se produce la formación de una delgada capa del LRC que cubre

completamente la superficie y bloquea la posterior dealeación. Esta situación no se ajusta a lo observado experimentalmente, sin embargo cuando $P_s < 1$ el dealeado no queda interrumpido hasta que las partículas del MRC son eliminadas completamente.

Las simulaciones obtenidas considerando $P_s = 0.9$ muestran que después de eliminar varias capas de MRC aparecen en la superficie pequeños *clusters* ricos en LRC (Figura 7.10(a)). A medida que avanza el proceso de dealeado se originan cavidades en la superficie (Figura 7.10(b)) que avanzan hacia el seno de la aleación. Esto da lugar a una interfase cada vez más rugosa que se aproxima en gran medida a la topografía de las imágenes STM de la Figura 7.6. Consecuentemente con el modelo, el crecimiento de cavidades está favorecido por el hecho de que l disminuya. Así, para $l = 1$, prácticamente desde el principio surge un gran número de cavidades de diámetro pequeño, pero que penetran rápidamente en el sólido. En este caso, el flujo de partículas disueltas, j , depende de t_M según $j \propto t_M^{-0.75}$, lo cual está de acuerdo a lo observado experimentalmente.

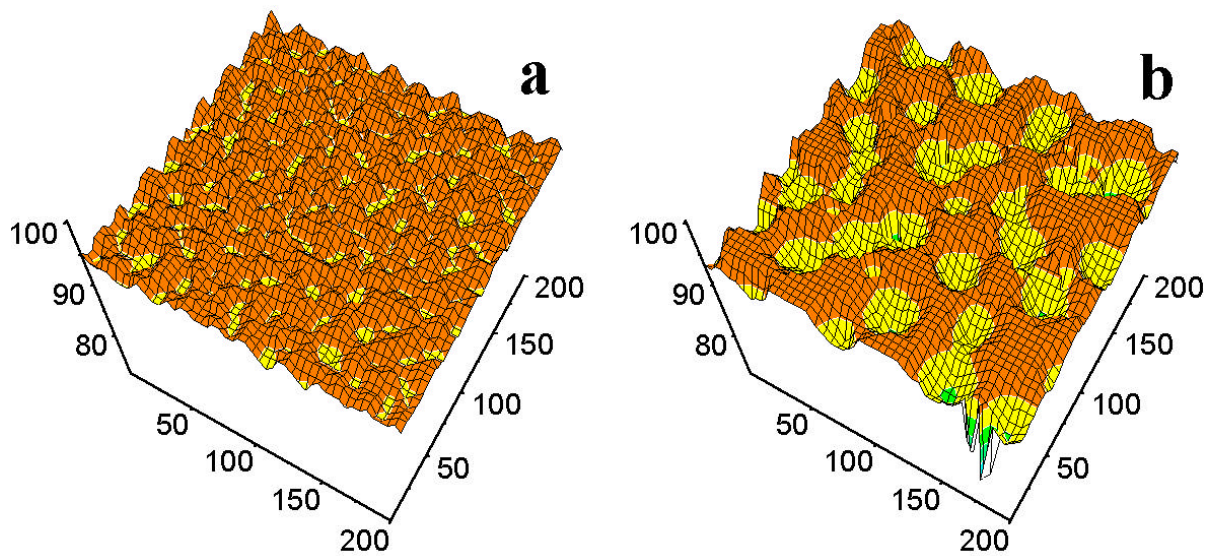


Figura 7.10: Representación de la evolución de la interfase durante el dealeado, obtenida mediante simulación Monte Carlo con $P_s = 0.9$, $l = 2$, y diferentes valores de t_M . (a) $t_M = 800$ y (b) $t_M = 4000$.

Las representaciones $\log x$ vs $\log t$ obtenidas a partir de las simulaciones Monte Carlo (Figura 7.11(a)) muestran detalles interesantes. Inicialmente, se observa un tramo lineal común con $b = 0.5$, independientemente del valor de l , el cual corresponde a la disolución al azar de las partículas de MRC en la primera capa [7.11]. Para $l = 2$ y $l = 3$, el tramo lineal es seguido por otro pequeño tramo horizontal que indica que el régimen de rugosidad del proceso de dealeado se estabiliza. Así, a continuación se alcanza un régimen estable de

$b = 0.22 \pm 0.02$ que se extiende al menos durante dos décadas de t_M . Para $l = 2$, después de eliminar unas 5 monocapas de partículas de MRC, se produce una transición en el régimen de rugosidad de estable a inestable ($b > 0.5$), mientras que para $l = 3$, esta transición no se observa en el rango de t_M cubierto por nuestras simulaciones. Para $l = 1$, después de la disolución al azar de la primera capa de partículas de MRC, la gráfica muestra como se alcanza una región de $b > 0.5$, lo cual es consistente con un régimen de rugosidad inestable.

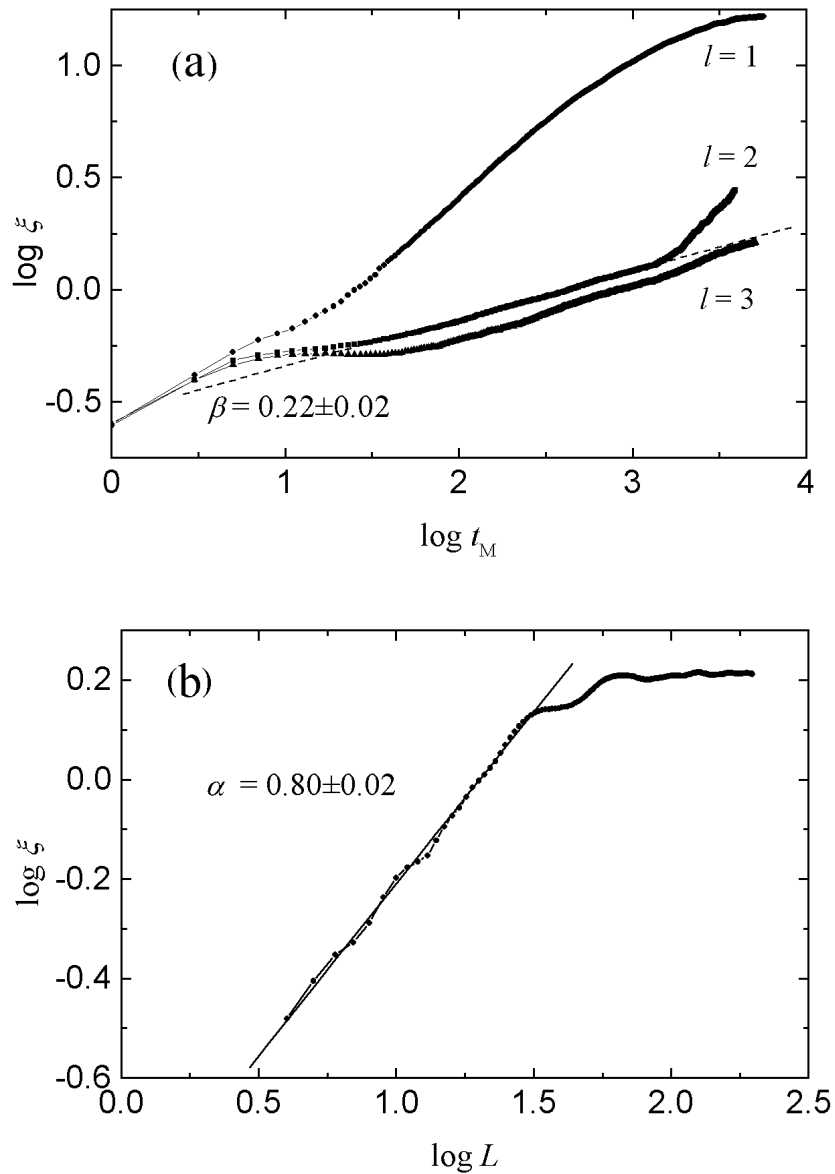


Figura 7.11: Exponentes de escalado dinámico obtenidos a partir de las simulaciones Monte Carlo. (a) $\log \mathbf{x}$ vs. $\log t_M$ para diferentes valores de l . La línea de puntos exhibe una pendiente de $b = 0.22$. (b) $\log \mathbf{x}$ vs. $\log L$ para $l = 2$ obtenida antes del inicio del régimen inestable. El tamaño del sistema es $L = 200$.

Finalmente, se alcanza un valor de saturación, relacionado presumiblemente con efectos de tamaño de matriz. Para $l = 2$ y $l = 3$, en el régimen de rugosidad estable, la representación $\log x$ vs $\log L$ (Figura 7.11(b)) nos permite obtener un valor de $a = 0.80 \pm 0.02$. Los valores $b = 0.22 \pm 0.02$ y $a = 0.80 \pm 0.02$, los cuales están de acuerdo con los valores de los exponentes experimentales, se aproximan a los predichos por la teoría lineal de difusión superficial [7.11]. Por tanto, a partir de los datos experimentales y de los del modelo, se puede concluir que la difusión superficial es el origen del régimen de la estabilidad de la interfase.

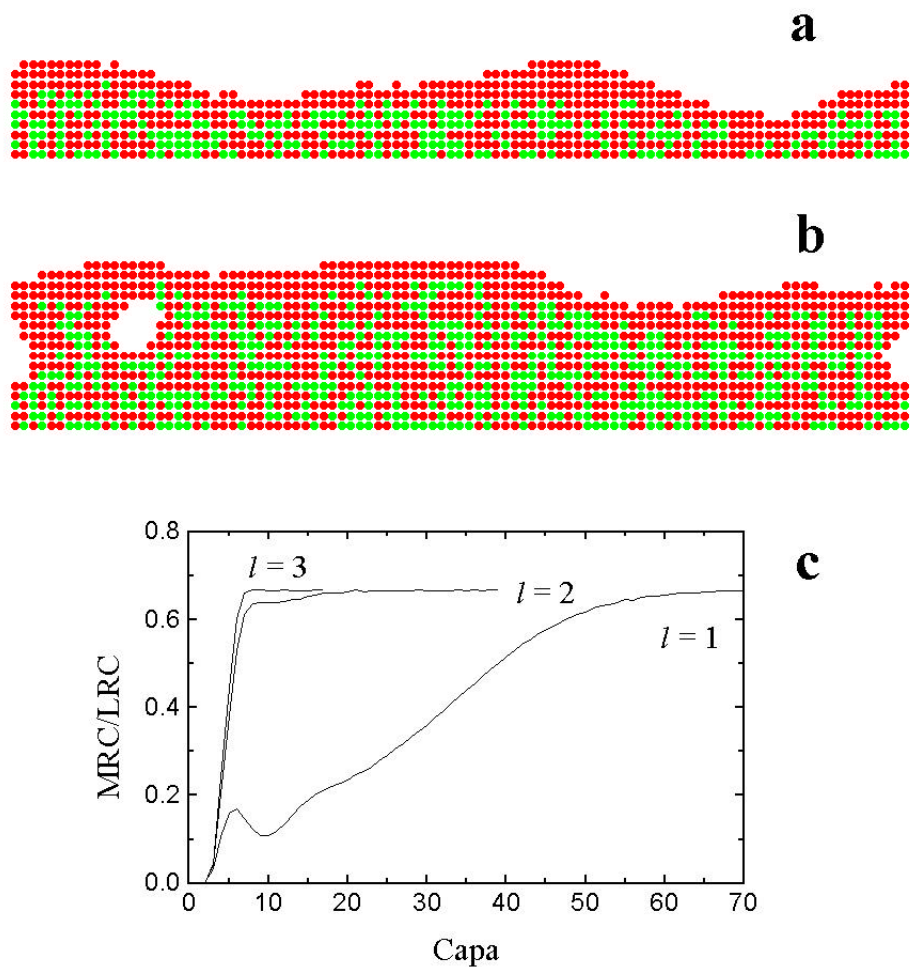


Figura 7.12: Secciones transversales obtenidas durante el dealeado a partir de la simulaciones Monte Carlo, mostrando las partículas de Cu o LRC (círculos rojos) y las de Zn o MRC (círculos verdes) para $P_s = 0.9$, $l = 2$ y diferentes valores de t_M . (a) $t_M = 1500$, (b) $t_M = 2300$. El tamaño del sistema es $L = 100$. (c) Relación MRC/LRC vs. profundidad representada en capas desde la superficie. El valor de $MRC/LRC = 0.66$ corresponde al seno de la aleación.

Ahora vamos a tratar de dilucidar el posible origen físico del régimen inestable. Como ya mencionamos anteriormente, la acumulación de *clusters* de partículas de LRC en la superficie da lugar a un cambio de la relación MRC/LRC en profundidad, el cual se ha

observado a partir del análisis superficial del dealeado del β -latón. También podemos visualizar este cambio a partir de las simulaciones Monte Carlo (Figura 7.12(a)-(b)). Así, a medida que profundizamos en la fase sólida tenemos una mayor proporción de partículas de MRC. Dada la dependencia de la relación MRC/LRC vs profundidad (Figura 7.12(c)), la velocidad de dealeado parece ser un proceso dependiente de la curvatura superficial. De hecho, en contraste con las regiones superficiales de curvatura negativa, las de curvatura positiva implican *clusters* de LRC relativamente pequeños y de probabilidad relativamente alta para el desprendimiento de las partículas de MRC. Por tanto, cerca de la parte inferior de las cavidades la relación MRC/LRC $\rightarrow 0.66$, es decir, se alcanza la composición de el seno de la disolución, mientras que en las colinas superficiales la relación MRC/LRC $\rightarrow 0$, es decir, prácticamente ninguna partícula de MRC está disponible para su disolución. Por tanto, la velocidad de disolución local es mayor en los valles que en las colinas. Este hecho se puede interpretar como un fenómeno de tensión superficial negativa que estabiliza el crecimiento de cavidades en el interior de la aleación, y aumenta así el área de la interfase. La tensión superficial negativa puede ser asociada con una tendencia para formar *clusters* de LRC en la parte externa de la interfase y de agregación de vacancias.

7.4 Discusión

7.4.1 Dealeado Espontáneo de β -latón en Disolución Acuosa 0.5 M de Cloruro Sódico

El potencial a circuito abierto del β -latón en disolución acuosa de cloruro sódico libre de oxígeno para $t = 0$ (Figura 7.1), está muy próximo al potencial de corriente nula resultante de las curvas de polarización (Figura 7.3). Estas curvas muestran un rápido incremento en la corriente, tanto catódica como anódica, a medida que el potencial es movido negativamente o positivamente con respecto al potencial de corriente nula. Por tanto, los valores de E_{oc} corresponden al potencial de corrosión del β -latón en este medio.

Las predicciones termodinámicas [7.16] indican que el dealeado espontáneo del β -latón en disolución acuosa libre de oxígeno, produce la electrodisolución de Zn y la

[7.16] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*; Eds.; IUPAC, M. Dekker, New York y Basel (1985).

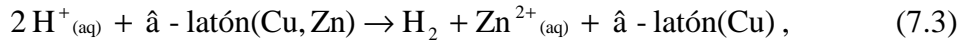
evolución de hidrógeno. De hecho, los potenciales de equilibrio ($E_{r,i}$ donde $i = \text{Zn}$ o H) de estas reacciones a 298 K son [7.16]:

$$E_{r,\text{Zn}}(\text{vs SCE}) / \text{V} = -1.010 - 0.0295(\log a_{\text{Zn}^{2+}} - \log a_{\text{Zn}}) \quad (7.1)$$

y:

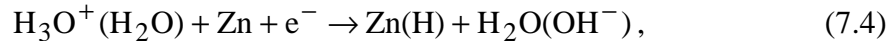
$$E_{r,\text{H}}(\text{vs SCE}) / \text{V} = -0.243 - 0.059 \left(\text{pH} - \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} \right), \quad (7.2)$$

donde a_i denota la actividad de los componentes tanto en disolución como en la aleación, y P_{H_2} la presión de gas hidrógeno. Así, para $t = 0$, $a_{\text{Zn}} \approx 0.5$, $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0$, $\text{pH} = 7$, y $P_{\text{H}_2} = 0$, resulta $E_{r,\text{Zn}} \rightarrow -\infty$, y $E_{r,\text{H}} \rightarrow \infty$. Luego, la reacción espontánea puede ser escrita según:

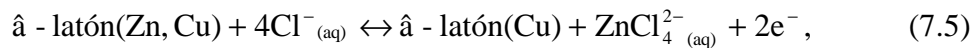


donde β -latón(Cu) indica una submonocapa rica en Cu crecida sobre la superficie del β -latón. La fuerza impulsora de la electrodisolución de Zn viene dada por la diferencia de potencial entre las áreas anódicas y catódicas de la superficie del β -latón que están implicados en la reacción global (7.3).

Desde el punto de vista de la cinética electroquímica, la descarga lenta de los iones hidrógeno o de moléculas de agua sobre Zn puede ser considerado como la etapa determinante de la reacción (7.3) [7.17]:



dando lugar a un bajo grado de recubrimiento por átomos de hidrógeno. En contraste, la velocidad de electrodisolución del Zn es exaltada considerablemente por la presencia de iones cloruro en la disolución. En este caso, los iones complejos cinc-cloruro catalizan la transferencia electrónica [7.18]. El producto de la reacción anódica global es una especie clorurada de cinc:



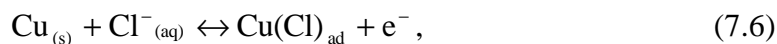
donde la constante de estabilidad del complejo $\text{ZnCl}_4^{2-}(\text{aq})$ es $K = 0.646$ a 298 K [7.19].

[7.17] R. J. Brodd, V. E. Leger, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Ed. A. J. Bard, M. Dekker, New York, Vol. 5, Cap. 1 (1976).

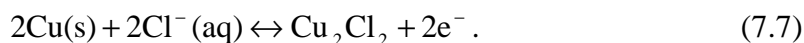
[7.18] J. Blackledge, N. S. Hush, *J. Electroanal. Chem.*, 5, 435 (1963).

[7.19] L. G. Sillén, A. E. Martell, *The Chemical Society Special Publication Num. 25*, London, (1972).

Por otro lado, la electroadsorción irreversible de iones cloruro desde disoluciones acuosas de cloruro sódico sobre Cu:



tiene lugar a $E = -0.75$ V, como ha sido determinado en disolución acuosa 0.3 M de cloruro sódico [7.13]. Este valor es más negativo que $E_r = -0.120$ V [7.20] dado para la reacción:



Desde el punto de vista de la adsorción de cloruro sobre el β -latón en disolución de cloruro sódico, debe hacerse una distinción entre la interacción de los iones cloruro con los átomos de Zn y el Cu de la superficie de la aleación. De hecho, si consideramos la evolución del E_{oc} y el tipo de productos de reacción, se puede concluir que las condiciones del equilibrio de adsorción sobre el Cu que resta, serán alcanzadas más fácilmente que sobre el Zn que se electrodisuelve. Por tanto, los cúmulos de Cu del orden de una monocapa de espesor deberían ser cubiertos por una red diluida de iones cloruro, como se encuentra en la bibliografía para el Cu [7.21] y para el Cu resultante del dealeado del β -latón [7.12]. Para estas superficies metálicas, una red de iones cloruro con distancias entre vecinos más próximos de 0.37 nm ha sido observada por STM.

Por tanto, el dealeado espontáneo del β -latón en disolución acuosa de 0.5 M de cloruro sódico también conduce a una capa rica en Cu y cubierta principalmente por cloruros adsorbidos. A medida que el tamaño de esta capa crece, el área de Zn disponible para la reacción (7.3) es gradualmente disminuida. Así, los valores de E_{oc} son un reflejo de la composición molar instantánea de la superficie de la aleación. La capa rica en Cu actuará como un inhibidor que bloquea la superficie para el dealeado espontáneo, cuya etapa lenta puede implicar la reacción (7.4), o (7.7), o la difusión superficial de las especies iónicas de Cu y cloruros. Esto explicaría que el E_{oc} se desplazase hacia valores positivos.

[7.20] U. Bertocci, D. R. Turner, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Ed. A. J. Bard, M. Dekker, New York, Vol. 2, Cap. 6 (1974).

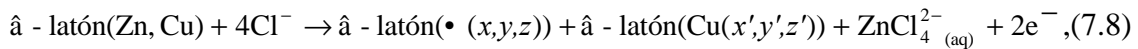
[7.21] D. Suggs, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 10725 (1994).

7.4.2 Dealeado de β -latón Asistido por el Potencial

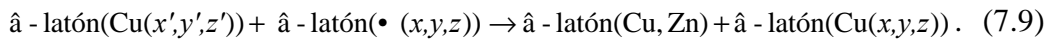
Primeras Etapas de Dealeado ($t < t_1$)

Las curvas de polarización (Figura 7.3) y los cronoamperogramas para el dealeado del β -latón (Figura 7.4), muestran una descarga equivalente a la electrodisolución de una monocapa de átomos de Zn antes de alcanzar las condiciones de corriente límite anódica. De hecho, a partir de los cronoamperogramas registrados a $E = -0.45$ V (Figura 7.4), se puede estimar la electrodisolución de 0.5×10^{15} átomos de Zn para $t < 1$ s, dejando en la superficie aproximadamente una monocapa de átomos de Cu. Por tanto, la secuencia de imágenes STM obtenidas a corriente constante, parten de una superficie de β -latón ampliamente cubierta por cúmulos superficiales ricos en Cu que impiden la electrodisolución de Zn. En cualquier caso, como se discutió anteriormente, la adsorción de iones cloruro debería jugar un papel relevante en el dealeado del β -latón en disolución acuosa de cloruro sódico.

Inicialmente, la electrodisolución del Zn puede ser expresada mediante la reacción:



donde el átomo de Zn es eliminado de la posición (x,y,z) de la superficie para pasar a la disolución como ion complejo de cloruro, y dejando un vacancia (\bullet), y un átomo de Cu en la posición (x',y',z') menos coordinado. Luego, este átomo de Cu puede difundir sobre la superficie una distancia pequeña para rellenar la vacancia vecina en la posición (x,y,z) :



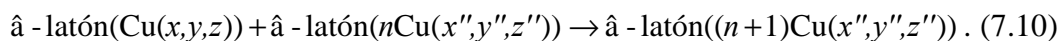
De esta manera, este tipo de proceso da lugar a una superficie lisa más rica en Cu. Las reacciones (7.8) y (7.9) pueden conducir a una superficie de la aleación completamente cubierta por una capa rica en Cu que inhibe la posterior dealeación del Zn. Esta simple explicación no tiene en cuenta la influencia del potencial aplicado en la dealeación del β -latón.

Dealeación de β -latón durante $t_1 < t < t_c$ y $t > t_c$

Para $t_1 < t < t_c$ el dealeado del β -latón en disolución acuosa de cloruro sódico, tal y como se concluyó de la secuencia de imágenes STM (Figura 7.7), está caracterizado por la electrodisolución de Zn y el simultáneo crecimiento de islas de Cu. En esta etapa, el análisis de los datos electroquímicos y de las imágenes STM indican que la cinética de dealeado está

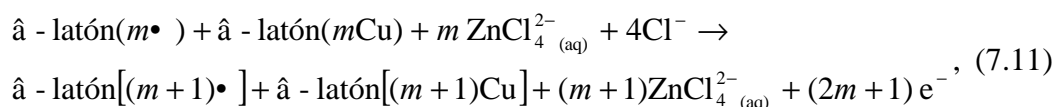
controlada por difusión superficial, y la evolución de la interfase sólido/líquido alcanza un régimen de rugosidad estable (Figura 7.8).

Por otro lado, la presencia de iones cloruro adsorbidos, aumenta considerablemente la movilidad superficial de los átomos de Cu [7.22], favoreciendo el crecimiento de las islas de Cu a medida que tiene lugar el dealeado del β -latón. En este caso, la reacción (7.9) es seguida por la siguiente reacción:



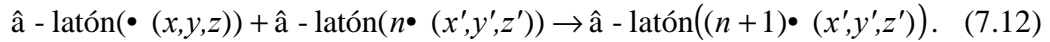
La reacción (7.10) viene a representar la difusión superficial de los átomos de Cu para aumentar el tamaño de las islas de Cu. Así, el dealeado del β -latón es sostenido por un aumento de la movilidad superficial de los átomos de Cu, dejando átomos de Zn reactivos distribuidos aleatoriamente en el espacio y en el tiempo. Los datos cinéticos indican que la reacción (7.10) es la etapa determinante de velocidad. Por tanto, el dealeado del β -latón para $t_1 < t < t_c$ y $L < L_c$ produce una población de átomos de Cu lo suficientemente elevada como para promover la coalescencia de islas de Cu tridimensionales (3D) (7.10). En esta etapa, se observa el desarrollo de una interfase relativamente lisa y estable, y un engrosamiento de las islas de Cu 3D. El engrosamiento lleva aparejado la reposición de átomos de Zn superficiales por átomos provenientes de las capas internas de la aleación, lo que permite que el dealeado del Zn pueda continuar.

Sin embargo, para $t > t_c$ tiene lugar una situación diferente, dado que la difusión superficial de los adátomos de Cu llega a ser insuficiente para eliminar las inestabilidades para $L > L_c$. Esto ocurre cuando las islas de Cu alcanzan su tamaño lateral máximo. En estas islas en las que el crecimiento lateral está impedido, está favorecida la aparición de regiones de β -latón donde el dealeado tiene lugar como un proceso de electrodisolución localizado. En este caso, el dealeado produce la formación de huecos e islas de Cu, preferentemente creciendo en la dirección perpendicular a la superficie de la aleación. De esta manera, se originan huecos profundos, islas de Cu, y una cantidad equivalente de aniones complejos de Zn en disolución, dando lugar a un régimen de rugosidad inestable. Este proceso formalmente se puede representar por:



[7.22] R. Parsons, *Handbok of Electrochemical Constants*, Butterworth, London, p. 55 (1959).

seguido por el crecimiento en altura de las islas de Cu y de la coalescencia de vacancias en la parte inferior de los huecos que avanzan en profundidad:



Para $L > L_c$, los huecos que crecen son estabilizados debido al alto gradiente de concentración superficial de átomos de Zn establecido entre la parte inferior y superior de los huecos, como se ha observado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [7.1], asistiendo a un posterior dealeado localizado. Así, la reacción (7.12), implica un avance continuo de los huecos en profundidad hacia el interior del seno de la disolución. A partir de la estequiometría de las reacciones (7.10) a (7.12), se puede concluir que el número de átomos de Cu que forman las islas, es igual a el número de átomos de Zn que van a la disolución. Por tanto, considerando que los volúmenes atómicos del Cu y del Zn son casi iguales [7.16], el volumen total de las cavidades debería también ser igual al volumen total de las islas de Cu. Esta igualdad está implícita en el análisis de la sección transversal de las imágenes STM considerando los correspondientes planos (Figuras 7.6-7.7).

7.4.3 Energía de Activación Experimental

La energía de activación aparente para el dealeado global del β -latón, obtenida a partir de los datos experimentales para $t_1 < t < t_c$, debe estar relacionada con la etapa determinante de velocidad (reacción (7.10)). De hecho, la rápida electrodisolución del Zn en disolución acuosa de cloruro sódico es consistente con una energía de hidratación molar de los iones de Zn^{2+} ($\Delta G_n^\circ = 137 \text{ kJ/mol}$), la cual se aproxima a la energía de cohesión del Zn ($\Delta G_c^\circ = 131 \text{ kJ/mol}$) [7.16, 7.22, 7.23].

Por otro lado, el cambio de entalpía implicado en las reacciones (7.9) y (7.10) depende del número n de enlaces rotos necesarios para el debilitamiento del enlace de un átomo de Cu de la superficie de la aleación para promover la difusión superficial de los átomos de Cu. En general, esta energía es estimada como $0.2 \cdot \Delta H_s$, donde ΔH_s es la energía molar de sublimación. Para el Cu, $\Delta H_s = 293 \text{ kJ/mol}$, por lo que la energía de activación esperada debería ser de 58.6 kJ/mol , un valor que es cuatro veces mayor que el valor experimental $\Delta E_a^* = 12 \pm 4 \text{ kJ/mol}$. Teniendo en cuenta esta diferencia, la contribución de la interacción iones cloruro y Cu (reacción (7.7)) debe ser considerada en las reacciones (7.10) y (7.11).

[7.23] *International Critical Tables*; Ed. E. D. Washburn, McGraw-Hill, New York, Vol. 7, p. 260 (1930).

También se ha observado que los iones de cloruro adsorbidos disminuyen la energía de enlace Cu-Cu y aumenta la velocidad de las reacciones (7.9) y (7.10) [7.24]. De hecho, la determinación de ΔE_a^* a partir de $\Delta H_s = 62.8$ kJ/mol para CuCl permite obtener $\Delta E_a^* = 12 \pm 4$ kJ/mol, valor que está de acuerdo con nuestro valor experimental.

7.4.4 Evolución de la Interfase y Engrosamiento

Régimen de Rugosidad Estable

Para $t < t_c$ los exponentes de escalado obtenidos son $\mathbf{a} = 0.82 \pm 0.05$, $\mathbf{b} = 0.21 \pm 0.05$, y $z = 3.7 \pm 0.4$. Estos valores están muy próximos a los valores $\mathbf{a} = 1$, $\mathbf{b} = 0.25$ y $z = 4$, predichos para un proceso donde la difusión superficial es el principal fenómeno de relajación que determina el ancho de la interfase [7.11]. En este caso, la evolución de la interfase ($\partial h / \partial t$) viene dada por la siguiente ecuación estocástica [7.25]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \nabla^4 h + \mathbf{h}, \quad (7.13)$$

donde K es una constante y \mathbf{h} el término de ruido estocástico del proceso de electrodisolución que contribuye a el rugosamiento de la superficie. El dealeado del β -latón puede ser descrito mediante la ecuación (7.13) para una longitud de escala mayor que las distancias interatómicas. Para $t \gg t_1$ la ecuación (7.13) predice la relación $\langle d \rangle \propto t^{1/4}$, la cual fue verificada experimentalmente (Figura 7.8(a)). El valor de K obtenido a partir de la pendiente de la línea recta de la representación $\langle d^4 \rangle$ vs t , fue de $K = 1.4 \times 10^{-23}$ cm⁴/s.

El coeficiente de difusión superficial (D_m) de las especies implicadas en el engrosamiento de las islas de Cu puede ser estimado por la ecuación:

$$D_m = \frac{KkT}{2g\mathbf{a}^4}. \quad (7.14)$$

A partir de la ecuación (7.14), empleando una tensión superficial independiente de la curvatura $g = 1000$ erg/cm², la cual se justifica por el relativamente gran tamaño de las islas de Cu [7.26,7.27], el parámetro de red del Cu, $a = 4 \times 10^{-8}$ cm, $T = 298$ K, y la constante de

[7.24] H. P. Bonzel, *Surface Physics of Materials*; Ed. J. M. Blakely, Academic Press; New York, p. 280 (1975).

[7.25] D. E. Wolf, J. Villain, *Europhys. Lett.*, 13, 389 (1990).

[7.26] J. J. Bikerman, *Physical Surfaces*, Academic Press, New York (1970).

Boltzmann $k = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/K, se obtiene un valor de $D_m \approx 10^{-10}$ cm²/s. Este valor es aproximadamente cinco órdenes de magnitud superior que el valor de la difusión superficial de los átomos de Cu sobre Cu puro en disolución acuosa sin cloruro [7.28]. Esta diferencia es consistente con el aumento de movilidad de los adátomos de Cu provocado por la adsorción de iones cloruro. En este caso, el adsorbato actúa como una capa contaminante que promueve la difusión superficial de los átomos de Cu. Para explicar este aumento de la difusión superficial de los adátomos de metal se han propuesto varios mecanismos en los últimos años [7.29].

La dependencia del coeficiente de difusión superficial con la temperatura viene dada por la ecuación:

$$D_m = D_{m,o} \exp(-\Delta E_a^* / RT). \quad (7.15)$$

Dado que para $t > t_1$ el dealeado del β -latón está caracterizado por una densidad de corriente anódica límite, asumimos que D_m es, en principio, independiente del potencial aplicado en dicho rango de potencial. Luego, a partir de la ecuación (7.15), tomando $\Delta E_a^* = 12 \pm 4$ kJ/mol y el valor de D_m calculado anteriormente, se obtiene $D_{m0} \approx 10^{-8}$ cm²/s. A partir del valor de D_{m0} se puede estimar la frecuencia de salto promedio ($1/\langle t \rangle$) a partir de la relación de Einstein:

$$D_{m,o} = \frac{a^2}{2 \langle t \rangle}. \quad (7.16)$$

Así, empleando $a^2 = 2 \times 10^{-15}$ cm² se obtiene $1/\langle t \rangle \approx 10^7$ s, lo que está de acuerdo con un proceso de relajación de varios órdenes de magnitud más lento que lo esperado a partir de la frecuencia de Debye, pero mucho más rápido que el que tiene lugar para el Cu [7.24].

El proceso físico dado en la ecuación (7.13) implica que a medida que se originan las vacancias en la superficie de la aleación, estas se pueden rellenar por difusión superficial de los átomos de Cu de manera que disminuye la energía libre superficial e incrementa el

[7.27] R. Aveyard, D. A. Haydon, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (1973).

[7.28] S. G. Aziz, M. E. Vela, G. Andreasen, R. C. Salvarezza, A. Hernández Creus, A. J. Arvia, *Phys. Rev. B*, 56, 4166 (1997).

[7.29] J. R. Galvele, *Modern Aspects of Electrochemistry*; Eds. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, R. E. White, Plenum Press, New York, No. 27, p. 233 (1995).

número de coordinación de los átomos de Cu. Los átomos de Zn son rápidamente eliminados de la superficie de la aleación, así que su contribución al llenado de cavidades se puede ignorar.

Régimen de Rugosidad Inestable

La situación es diferente cuando $t > t_c = 30$ min, ya que para $L > L_c$ la relajación por difusión superficial es insuficiente para conseguir estabilizar la superficie. En este caso, los huecos crecen en profundidad y el valor de $\langle d \rangle$, obtenido del análisis de las imágenes STM, permanece casi constante. Por tanto, la formación y crecimiento de estos huecos cambia el régimen de rugosidad de estable a inestable, como se puede concluir a partir del valor $b = 0.90$ (Figura 7.9). Como se indicó anteriormente, la velocidad de crecimiento de los huecos es mayor en la parte inferior dado que la concentración de átomos de Zn cerca de la superficie de la aleación es mayor. En general, en estas regiones donde el sustrato posee grandes curvaturas, la tensión superficial puede producir el desarrollo de irregularidades [7.27,7.30]. Por tanto, la interfase exhibe una velocidad de “evaporación” mayor en los valles que en las regiones más altas, así la altura relativa de las islas de Cu aumenta. En nuestro caso, el efecto global implica un coeficiente de tensión superficial negativo en la ecuación Edwards-Wilkinson [7.31] que provoca una interfase inestable [7.11].

Por tanto, la evolución de la interfase completa se puede entender como una competición entre una contribución de difusión superficial, la cual tiende a estabilizar la interfase, y una contribución de tensión superficial negativa, que tiende a inestabilizarla. De esta manera, la ecuación (7.13) debe ser modificada de la siguiente manera:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + (-\mathbf{u})\nabla^2 h + \mathbf{h}, \quad (7.17)$$

donde el primer término del segundo miembro representa la relajación superficial por difusión superficial y el segundo la estabilización de cavidades por tensión superficial negativa. Por tanto, la ecuación (7.17) indica que durante la disolución del β -latón hay dos contribuciones competitivas para reagrupar la superficie de β -latón rica en Cu. El término $-K\nabla^4 h$ tiende a estabilizar la interfase por difusión superficial, mientras que el término $-\mathbf{n}\nabla^2 h$ vuelve la

[7.30] D. E. Wiedner, L. W. Schwartz, R. R. Eley, *Colloid Interface Sci.*, 179, 66 (1996); M. H. Eres, D. E. Wiedner, L. W. Schwartz, *Langmuir*, 15, 1859 (1999).

[7.31] S. F. Edwards, D. R. Wilkinson, *Proc. R. Soc. London*, A381, 17 (1982).

interfase inestable favoreciendo la estabilización de cavidades. Estas contribuciones competitivas que son representadas por los términos lineales en la ecuación (7.17) dan lugar a una longitud horizontal característica $L_c = (K/n)^{1/2}$. Así, para $L < L_c$ (en la escala superficial de los *clusters*), el término $-K\nabla^4 h$ domina, y por consiguiente, la interfase es estabilizada por difusión superficial de adátomos de Cu. Este proceso es favorecido por la formación de una capa de CuCl. Para $L > L_c$, el término $-n\nabla^2 h$ domina, lo que da lugar a la estabilización de cavidades a través de la electrodisolución más rápida de Zn en dichas cavidades. Además, en las etapas tardías del proceso, la Figura (7.7) muestra pendientes de entre 10-15° que podrían restringir la aplicación de la ecuación (7.17), la cual es estrictamente válida para pequeñas pendientes. Sin embargo, se sabe que los términos lineales son capaces de describir de una manera adecuada la evolución de la interfase de sistemas, incluso en el caso de fuertes inestabilidades [7.32, 7.33]. Los términos no lineales dominan una vez superado el tiempo de saturación del sistema [7.33].

Considerando los argumentos anteriores, el valor de v y de la longitud de capilaridad (Γ) pueden ser estimadas. Así, empleando $L_c = 3.7 \times 10^{-5}$ cm y $K = 1.4 \times 10^{-23}$ cm⁴/s, el coeficiente del término $\nabla^2 h$ resulta $n \approx 10^{-14}$ cm²/s. A partir de estos datos se puede estimar Γ según:

$$\Gamma = \frac{u}{wk}, \quad (7.18)$$

donde w es el volumen atómico y k el flujo de átomos de Cu sobre la superficie. Considerando $w \approx 10^{-23}$ cm³/at, y $k = 10^{13}$ at/cm²s, a partir de la ecuación (7.18) se obtiene $\Gamma \approx 10^{-4}$ cm, lo cual es consistente con los valores de $\langle d \rangle$ y L_c . Siendo la movilidad superficial de átomos de Cu el paso determinante de velocidad en el dealeado del β -latón, el valor de k se puede evaluar a partir de $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En conclusión, la evolución de la interfase del β -latón durante el dealeado en la escala nm- μm tiene lugar como una competencia entre la difusión superficial y la tensión superficial negativa que determina la transición del régimen de rugosidad de estable a inestable. Esta transición en el régimen de rugosidad para el dealeado del β -latón parece ser válida para otros

[7.32] R. Cuerno, comunicación privada.

[7.33] R. Cuerno, H. A. Maksa, S. Tomassone, S. T. Harrington, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 4464 (1995).

procesos de dealeado tales como para las aleaciones de Cu-Al [7.4] que tiene lugar en los nanoporos ricos en Cu sobre la aleación que induce el *pitting*.

8 Monocapas Auto-Ensambladas

8.1 Estado Actual del Tema

El estudio de las monocapas auto-ensambladas o SAMs (*Self-Assembled Monolayers*) ha experimentado un importante crecimiento en los últimos 20 años [9.1]. Las SAMs están constituidas por moléculas que comparten una orientación determinada, que se han formado por adsorción de dichas moléculas sobre un sustrato a partir de una disolución homogénea.

En general, las SAMs se pueden entender como un conjunto de moléculas organizadas, constituidas por un grupo químico que permite la unión al sustrato denominado “cabeza”, y otro grupo, denominado “cola”, que unido al anterior completa el resto de la molécula. Así, en el caso de las SAMs de alcanotioles, la “cabeza” sería el grupo S-H y la “cola” sería la cadena alquílica (Figura 8.1).

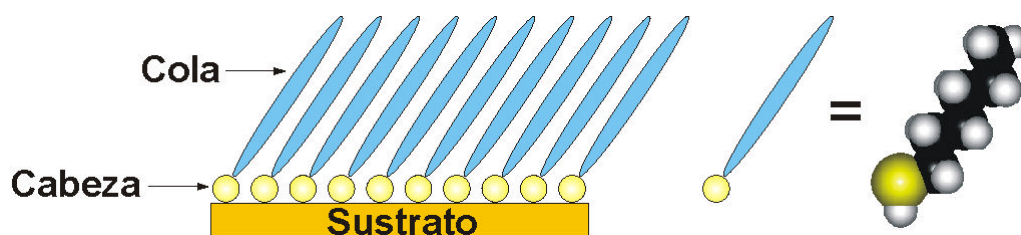


Figura 8.1: Esquema de una SAM de alcanotiol. Las moléculas que constituyen la monocapa están constituidas por los grupos “cabeza” y “cola”.

La capacidad de auto-organización que poseen estas moléculas se debe a la afinidad que posee la “cabeza” para unirse al sustrato y a las interacciones atractivas y repulsivas existentes entre las “colas” de las moléculas. Normalmente, este proceso de auto-ensamblado produce un cambio importante en las propiedades de adhesión, mojado o *wetting*, lubricación y corrosión del sustrato.

El fenómeno de auto-ensamblado es conocido desde los años 50, cuando Zisman publica un trabajo donde indicaba cómo es posible preparar una monocapa por adsorción de un surfactante sobre una superficie metálica [8.2]. Pero hubo que esperar hasta principios de

[8.1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston (1991).

[8.2] W.C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, 1, 513 (1946).

los 80 para que estos estudios empezasen a despertar un interés creciente entre la comunidad científica. Así, Sagiv publicaba una serie de trabajos demostrando que los alcanosilanos pueden formar monocapas muy estables sobre vidrio y óxido de Al [8.3, 8.4, 8.5], Nuzzo y Allara publican un trabajo en 1982, donde muestran las primeras SAMs de alcanotioles sobre Au [8.6, 8.7]. A partir de esta fecha, el estudio de las SAMs produce un incremento exponencial en el número de publicaciones, siendo en 1987 cuando varios grupos [8.8, 8.9, 8.10, 8.11, 8.12] empiezan a publicar asiduamente, y en 1988 Whitesides publica sus primeros trabajos sobre SAMs de alcanotioles [8.13, 8.14, 8.15, 8.16], etc. El interés por las SAMs sigue estando vigente actualmente, tal es así que el número de publicaciones en este campo ha seguido creciendo en los últimos años.

Las SAMs más estudiadas por excelencia son las de tioles, sulfuros, disulfuros y otras moléculas relacionadas con los tioles. Esto se debe en gran medida a la gran estabilidad que poseen dichas monocapas como consecuencia de la fuerte adsorción que experimenta el S sobre numerosos metales, especialmente sobre Au. La energía del enlace entre el S y Au dando un tiolato de Au(I), aunque esto es aún motivo de controversia, es de 40-50 kcal/mol [8.17]. La alta afinidad del S para adsorberse sobre Au y otros metales permite la incorporación de un amplio rango de grupos funcionales a la SAM. Este hecho unido a la

-
- [8.3] E. E. Polymeropoulos, J. Sagiv, *J. Chem. Phys.*, 69, 1836 (1978).
[8.4] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2 (1980).
[8.5] J. Sagiv, *Isr. J. Chem.*, 18, 339 (1979), J. Sagiv, *Isr. J. Chem.*, 18, 346 (1979).
[8.6] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *U. S. Patent Applic.*, 389, 775 (18 de Junio, 1982), *U. S. Patent* #4, 690, 715 (1 de Septiembre, 1987).
[8.7] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481 (1983).
[8.8] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2358 (1987).
[8.9] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3559 (1987).
[8.10] H. O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, T. Furttsch, *Langmuir*, 3, 409 (1987).
[8.11] E. Sabatani, I. Rubinstein, R. Maoz, J. Sagiv, *J. Electroanal. Chem.*, 219, 365 (1987).
[8.12] E. Sabatani, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem.*, 91, 6663 (1987).
[8.13] E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir*, 4, 365 (1988).
[8.14] L. Strong, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 4, 546 (1988).
[8.15] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 3665 (1988), 110, 5897 (1988), 110, 6560 (1988).
[8.16] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Science*, 240, 62 (1988).
[8.17] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 733 (1987).

posibilidad de sintetizar las moléculas que forman las SAMs, posibilita la modificación, de manera sencilla, de sus propiedades.

Las SAMs nos ofrecen la oportunidad única de entender una gran variedad de aspectos fundamentales, tales como la relación entre estructura y propiedades, la dinámica de los procesos de auto-ensamblado y de fenómenos interfaciales, etc. Además el poder elegir la “cabeza” y la “cola” de la molécula que constituye la SAM, hace que sean sistemas excelentes para estudiar cómo afectan las interacciones molécula-sustrato, molécula-disolvente e intermoleculares en el ensamblamiento y crecimiento de las monocapas. También abren la puerta al estudio teórico químico-físico y físico-estadístico de las monocapas mediante modelos bidimensionales, cuyos resultados pueden ser directamente contrastados con los estudios experimentales.

En general, el interés que ha suscitado el auto-ensamblamiento, y en particular las SAMs, se debe en gran medida a la importancia que ha adquirido desde el punto de vista científico y tecnológico.

A diferencia de las capas finas fabricadas mediante *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) y *Chemical Vapor Deposition* (CVD), las SAMs están altamente orientadas y se les puede incorporar una gran variedad de grupos, tanto en la cadena alquílica, como en la parte final de la molécula, lo cual permite fabricar una gran variedad de superficies con interacciones específicas que posibilitan un control químico específico [8.18]. Debido a su estructura densa y estable, las SAMs tienen unas aplicaciones potenciales en la prevención de la corrosión, protección de superficies, etc. También dada la compatibilidad química y bioquímica de las SAMs, es posible su uso como sensores químicos y bioquímicos.

Dentro de este amplio campo de investigación, hay que señalar las enormes posibilidades de estudio que poseen las SAMs dentro del campo de la electroquímica. Es evidente que la formación de SAMs sobre superficies de electrodos posibilita el estudio de estas monocapas desde el punto de vista electroquímico. De hecho, las publicaciones sobre estudios de SAMs mediante técnicas electroquímicas están aumentando de forma rápida. De esta manera, las SAMs de tioles se mantienen ordenadas cuando el electrodo se mantiene a un potencial adecuado, especialmente en electrolitos acuosos. En muchos casos, la SAM actúa como una capa impermeable entre el electrodo y el electrolito. Esto permite llevar a cabo

[8.18] A. Ulman, S. D. Evans, Y. Shnidman, R. Sharma, J. E. Eilers, J. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1499 (1991).

estudios de transferencia electrónica que tienen lugar mediante procesos de transferencia túnel, estudios cinéticos que debido a la presencia de SAMs experimentan una disminución importante la velocidad, etc.

Las aplicaciones inmediatas que poseen las SAMs dentro de la electroquímica son fascinantes. Se emplean como excelentes inhibidores de la corrosión, modificadores de la morfología de los electrodepósitos, o como vía de estudio de las interacciones sustrato-molécula, molécula-molécula y molécula-disolvente.

Pero debemos destacar especialmente como idónea para el estudio de las SAMs, la combinación de técnicas electroquímicas con técnicas como la microscopía de efecto túnel (STM) o de fuerza atómica (AFM). Esta combinación permite la caracterización de las monocapas ordenadas, distinguiendo entre una gran variedad de redes y superredes, así como la caracterización de su dinámica de crecimiento y de decrecimiento. También la técnicas de simulación, como son la simulación electroquímica y Monte Carlo, resultan ser herramientas bastante útiles a la hora de estudiar los procesos implicados en la formación de las SAMs.

8.2 SAMs de Tioles sobre Metales

Las SAMs se preparan, generalmente, por inmersión o *dipping* de la superficie metálica en una disolución diluida del componente organosulfurado. El orden en estos sistemas bidimensionales es conseguido espontáneamente en la interfase, a medida que el sistema alcanza el equilibrio. Dada la simplicidad de este proceso, las SAMs resultan muy interesantes desde el punto de vista industrial y tecnológico.

Los compuestos de azufre y selenio poseen una fuerte afinidad por las superficies metálicas de los metales de transición. En los últimos años, el número de publicaciones que citan compuestos organosulfurados que forman SAMs sobre superficies metálicas, especialmente de Au, ha aumentado sorprendentemente. Entre estos compuestos debemos señalar los alcanotioles, sulfuros dialquílicos, disulfuros dialquílicos, tiofenoles, mercaptopiridinas, mercaptoanilinas, tioureas, etc. Sin embargo, como veremos más adelante, los más estudiados con diferencia, y probablemente los más entendidos, son los alcanotioles y sus derivados sobre superficies de Au(111).

Los compuestos organosulfurados también se coordinan fuertemente sobre otros metales como Ag, Cu, Pt, Hg, Fe, nanopartículas de γ -Fe₂O₃, partículas de Au coloidales,

GaAs y InP. Sin embargo, la mayoría de los estudios han sido realizados sobre Au(111). Quizás una de las causas de esto se deba a que el Au no posee un óxido estable [8.19], con lo que la superficie se puede limpiar fácilmente mediante procesos fisicoquímicos de contaminantes adsorbidos, y pueden ser manipulados en condiciones atmosféricas.

Una de las aplicaciones más interesantes de estos compuestos reside en la capacidad de actuar como protector de la corrosión. Así, las monocapas de octadecanotiol proporcionan una excelente protección de las superficies metálicas frente a la oxidación [8.20]. Por ejemplo, las superficies de Ag con monocapas de octadecanotiolato soportan las condiciones ambientales adecuadamente durante meses, y las superficies de Cu recubiertas con la misma monocapa son capaces de no disolverse en ácido nítrico.

8.3 SAMs de Tioles sobre Au

Como se ha indicado anteriormente, las SAMs de tioles y sus derivados sobre Au son las más estudiadas. Así, un sustrato de Au es cubierto por una monocapa auto-ensamblada mediante una simple inmersión del electrodo en una disolución diluida de tiol, sulfuro o disulfuro. Este simple procedimiento ha sido utilizado ampliamente para crear SAMs de alcanotioles con diferentes grupos funcionales [8.21, 8.22, 8.23, 8.24, 8.25], compuestos tioaromáticos [8.26], polímeros [8.27, 8.28, 8.29, 8.30, 8.31], lípidos [8.32, 8.33], péptidos [8.34] y proteínas [8.35].

[8.19] G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions – Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1982).

[8.20] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 9022 (1992).

[8.21] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Ewall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321 (1989).

[8.22] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 506 (1989).

[8.23] C. D. Bain, J. Ewall, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7155 (1989).

[8.24] C. Pale-Grosdemange, E. S. Simon, K. L. Prime, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 12 (1991).

[8.25] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Langmuir*, 6, 682 (1990).

[8.26] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubistein, *Langmuir*, 9, 2974 (1993).

[8.27] T. J. Lenk, V. M. Hallmark, J. F. Rabolt, L. Haussling, H. Ringdorf, *Macromolecules*, 26, 1230 (1993).

[8.28] C. Erdelen, L. Haussling, R. Naumann, H. Ringdorf, H. Wolf, J. Yang, *Langmuir*, 10, 1246 (1994).

[8.29] M. Niwa, N. Higashi, *Thin Solid Films*, 210-211, 787 (1992).

[8.30] M. Niwa, T. Mori, N. Higashi, *Macromolecules*, 26, 1936 (1993).

Nuzzo y Allara fueron los primeros en publicar datos sobre la formación de monocapas orientadas de alcanotioles sobre superficies de Au [8.7]. Hoy en día, el estudio de las SAMs se ha extendido a una amplia variedad de compuestos y de sustratos, pero los que más atención han recibido, sin ningún género de duda, son las SAMs de tioles y sus derivados sobre superficies de Au, especialmente Au(111).

Las SAMs se preparan introduciendo la superficie de Au, limpia y recién preparada, en una disolución diluida (aproximadamente 10^{-3} M) de tiol, generalmente, en un disolvente orgánico. Los tiempos de inmersión pueden oscilar entre varios minutos a varios días. El resultado es la formación de una monocapa del compuesto altamente orientada.

8.3.1 Cinética de Formación de Monocapas de Alcanotioles sobre Au

La cinética de adsorción de alcanotioles sobre Au(111), a partir de disoluciones diluidas, tiene lugar en dos etapas [8.21]. En una primera etapa rápida, que tiene lugar en pocos minutos, las moléculas de tiol entran en contacto con el sustrato y se distribuyen al azar, constituyendo una fase próxima al estado gaseoso. Y una segunda etapa lenta, que puede durar varias horas, donde las moléculas adsorbidas se redistribuyen hasta adquirir una configuración estable. La primera etapa se puede describir satisfactoriamente como una adsorción del tipo Langmuir controlada por difusión, la cual depende en gran medida de la concentración de tiol. En una disolución 1 mM, la primera etapa se supera en aproximadamente 1 min, mientras que se requieren más de 100 minutos en una disolución 1 μ M [8.21]. La segunda etapa se puede describir como un proceso de cristalización superficial, donde la distribución al azar de las cadenas alquílicas, originadas en la primera etapa, pasan a un estado ordenado, formándose cristales bidimensionales. Por tanto, la cinética de la primera etapa está gobernada por la reacción donde el tiol se une a la superficie, y la energía de activación depende de la densidad electrónica sobre los átomos de S adsorbidos. Por otro lado, la cinética de la segunda etapa está relacionada con las diferentes

[8.31] F. Sun, D. G. Castner, D. W. Grainger, *Langmuir*, 9, 3200 (1993).

[8.32] H. Lang, C. Duschl, M. Gratzel, H. Vogel, *Thin Solid Films*, 210-211, 818 (1992).

[8.33] H. Lang, C. Duschl, H. Vogel, *Langmuir*, 10, 197 (1994).

[8.34] D. J. Van den Heuvel, R. P. H. Kooyman, J. W. Drijfhout, G. W. Welling, *Biochem.*, 215, 223 (1993).

[8.35] G. J. Leggett, C. J. Roberts, P. M. Williams, M. C. Davies, D. E. Jackson, S. J. B. Tandler, *Langmuir*, 9, 2356 (1993).

interacciones existentes entre las cadenas alquílicas (van der Waals, dipolo-dipolo, etc.), y la movilidad superficial de las cadenas. Se ha encontrado que la cinética es más rápida para alcanotioles de cadenas largas, probablemente debido al incremento de las interacciones van der Waals.

Los estudios de XPS, de generación de segundos armónicos [8.36, 8.37], así como la absorción de rayos X de estructura fina (NEXAFS) [8.38], confirman la existencia de un mecanismo de dos etapas. Los estudios muestran diferencias significativas entre los alcanotioles ($\text{H-S-C}_n\text{H}_{2n+1}$) de cadena corta ($n < 9$) y de cadena larga ($n > 9$), esto es probablemente debido a las interacciones van der Waals entre las cadenas. También se observan diferencias entre los alcanotioles lineales y los ramificados. En el caso de cadenas simples, se produce un enmascaramiento de las posiciones de adsorción, debido a las cadenas desordenadas, sin que esto resulte un problema serio. Sin embargo, si la cadena contiene grupos voluminosos, las dos etapas están acopladas, y la cinética de quimisorción está ampliamente impedida por las cadenas desordenadas [8.39]. Una comparación directa entre el tert-butilmercaptano y el n-octadecilmercaptano, revela que este último se adsorbe sobre Au con una mayor eficiencia que el tert-butil, siendo la velocidad de entre 290 y 710 veces superior en etanol [8.40]. El efecto aditivo de las interacciones estabilizantes van der Waals, en las monocapas de n-alcanotioles y los tioles estéricamente impedidos, es mayor en el caso de moléculas lineales.

8.3.2 Estructura de las Monocapas de Alcanotioles sobre Au

La quimisorción de alcanotioles como de disulfuros alquílicos sobre superficies de Au da lugar a la formación de monocapas, probablemente constituidas por tiolatos (R-S^-) de Au(I), aunque esto sigue sin ser entendido plenamente. En el caso de los alcanotioles, la reacción puede ser considerada formalmente como una adición oxidativa del enlace S-H a la superficie de Au, seguida por la eliminación reductiva de hidrógeno. Cuando la superficie de

[8.36] M. Buck, F. Eisert, J. Fischer, M. Grunze, F. Trager, *Appl. Phys.*, A53, 552 (1991).

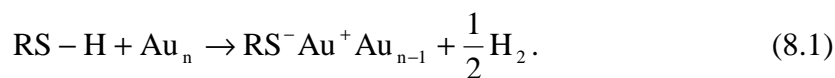
[8.37] M. Buck, F. Eisert, F. Grunze, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 97, 399 (1993).

[8.38] G. Hähner, Ch. Wöll, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, 9, 1955 (1993).

[8.39] S. D. Evans, E. Urankar, A. Ulman, N. Ferris, *J. Am Chem. Soc.*, 113, 4121 (1991).

[8.40] D. A. Offord, C. M. John, M. R. Linford, J. H. Griffin, *Langmuir*, 10, 883 (1994).

Au es lo suficientemente limpia, lo más probable es que el protón resultante termine formando una molécula de H₂ [8.1]:



La combinación de átomos de hidrógeno sobre la superficie del metal para producir moléculas H₂ debe ser una etapa exotérmica importante en el proceso global de quimisorción. Las especies de tiolato adsorbidas han sido detectadas por XPS [8.41, 8.42, 8.43, 8.44], espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) [8.17], espectrometría de masas de transformada de Fourier [8.45], métodos electroquímicos [8.46], y espectroscopía Raman [8.47, 8.48]. El enlace del grupo tiolato a la superficie de Au es muy fuerte (energía de enlace aproximadamente de 40 kcal/mol [8.49]).

Considerando las energías de enlace de RS-H, H₂ y RS-Au (87, 104 y 40 kcal/mol, respectivamente), la energía de adsorción neta de los alcanotioles sobre Au resulta ser de aproximadamente -5 kcal/mol (exotérmica). Schlenoff estimó la energía de adsorción, a partir de datos electroquímicos, en -5.5 kcal/mol [8.50], lo que indica lo aproximado que están los valores. Bajo similares consideraciones energéticas, se estimó la energía de adsorción de los disulfuros dialquílicos en -24 kcal/mol, o -12 kcal/mol por RS⁻, aproximadamente el doble de favorable que para los tioles.

Sin embargo, los estudios termodinámicos realizados [8.51], indican que las contribuciones entálpicas en la formación y dinámica de estas monocapas no proporcionan una visión completa del proceso. Además de las contribuciones entálpicas en la reacción,

[8.41] M. W. Walczak, C. Chung, S. M. Stole, C. A. Widrig, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2370 (1991).

[8.42] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3559 (1987).

[8.43] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2358 (1987).

[8.44] C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 5, 723 (1989).

[8.45] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 558 (1990).

[8.46] Y. Li, J. Huang, Jr. R. T. McIver, J. C. Hemminger, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2428 (1992).

[8.47] C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, 310, 335 (1991).

[8.48] M. A. Bryant, J. E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 3630 (1991), 113, 8284 (1991).

[8.49] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Ann. Phys. Chem.*, 43, 437 (1992).

[8.50] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 12528 (1995).

[8.51] D. S. Karpovich, H. M. Schessler, G. J. Blanchard, *Thin Films: Self-Assembled Monolayers of thiols*, Ed. A. Ulman, vol. 24, Academic Press (1998).

también se deben tener en cuenta las contribuciones entrópicas, que normalmente son ignoradas. Los datos muestran un valor significativo de entropía negativa asociada a la formación de la monocapa, es decir, un incremento importante en el orden del sistema. Por ejemplo, en el caso de la adsorción del 1-octadecanotiol sobre Au a partir de n-hexano, se obtienen los valores de $\Delta H = -20$ kcal/mol y $\Delta S = -48$ cal/mol K. Este descenso entrópico constituye la fuerza impulsora de la desorción de estas monocapas.

En el caso de los disulfuros alquílicos, la reacción de quimisorción consiste en una adición oxidativa del enlace S-S a la superficie de Au, posiblemente siguiendo la siguiente reacción [8.1]:



Las velocidades de formación de las SAMs de disulfuros alquílicos y de tioles son muy similares, aunque la velocidad de desplazamiento de las moléculas en el caso de los tioles es superior al caso de los disulfuros [8.52]. La reacción de un disulfuro asimétrico ($\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CF}_3$) da lugar a SAMs con igual proporción de los dos grupos tiolatos [8.53]. La velocidad de desplazamiento en la SAM del grupo $\text{S}(\text{CH}_2)_{10}\text{CF}_3$ cuando es expuesta a una disolución $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CN}$ en etanol, es 1000 veces superior que para el caso de una disolución $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$. Este hecho es una prueba de peso que apoya el mecanismo anterior, formándose especies de tiolato de Au. Los estudios realizados por Fenter *et al.* muestran la posibilidad de dimerización en el caso de los alcanotioles para dar disulfuros alquílicos, siendo adsorbidos como tales [8.54].

La estabilidad térmica de las SAMs de alcanotioles ha sido citada en numerosos trabajos, entre ellos, Nuzzo *et al.* han relatado la pérdida de S que sufre la SAM de hexadecanotiol sobre Au en el rango de temperaturas de 170-230°C [8.55]. También estos autores han estudiado la desorción del metanotiol sobre Au cuando se somete a un programa de temperaturas, observando el máximo de desorción a 220°C [8.17]. Jaffey y Madix realizaron un estudio detallado de la desorción de la monocapa de 2-metilpropanotiolato sobre

[8.52] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 10, 1825 (1994).

[8.53] H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 9, 1766 (1993).

[8.54] P. Fenter, A. Eberhardt, P. Einsenberger, *Science*, 266, 1216 (1994).

[8.55] J. J. Hickman, D. Ofer, C. Zou, M. S. Wrighton, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1128 (1991).

Au y observaron el máximo de desorción a 200°C [8.56]. Utilizando técnicas de marcado radioactivo, se pudo observar para la SAM de hexadecanotiolato sobre Au que a 100°C se inicia la pérdida de S superficial, siendo total a 210°C [8.50].

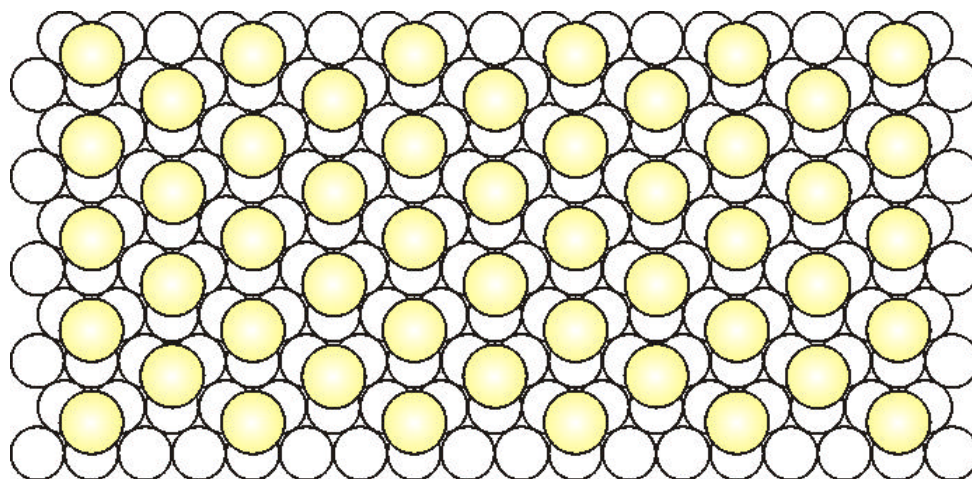


Figura 8.2: Estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ presentada por las SAMs de tioles sobre Au(111).

Los primeros estudios de difracción de electrón (alta energía [8.57] y baja energía [8.58]) de SAMs de alcanotioles sobre Au(111), muestran una simetría hexagonal de los átomos de S, con una distancia S...S de 4.97 Å, y un área por molécula de 21.4 Å². Los estudios de difracción de He [8.59] y de microscopía de fuerza atómica (AFM) [8.60] confirman que la estructura formada por el docosanotiol sobre Au(111) es conmensurada, formando una celda unidad $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Figura 8.2, ver Anexo 4). Sin embargo, los estudios de STM en ultra-alto vacío han aportado mucha información sobre el mecanismo de formación de las SAMs. Estos estudios revelaron la existencia de una fase líquida 2D a temperatura ambiente de monocapas butanotiolato y hexanotiolato sobre Au(111) [8.61], mientras que no se observó ninguna fase líquida 2D de monocapas de octanotiolato y decanotiolato. Los tioles de cadena corta muestran desorción lenta del tiolato superficial,

[8.56] D. M. Jaffey, R. J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3012 (1994).

[8.57] L. Strong, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 4, 546 (1988).

[8.58] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.*, 98, 678 (1993).

[8.59] C. E. D. Chidsey, G. Y. Liu, Y. P. Rowntree, G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, 91, 4421 (1989).

[8.60] C. A. Alves, E. L. Smith, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1222 (1992).

[8.61] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, H. E. Rushneier, *Langmuir*, 10, 3383 (1994).

dando lugar a la nucleación y crecimiento de dominios ordenados de una superestructura $p(n \times 1)$ de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ donde $8 \leq p \leq 10$ (ver Anexo 4).

Por otro lado, las SAMs de octanotiol y dodecanotiol dan lugar a dominios con superredes $c(4 \times 2)$ de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ (ver Anexo 4) [8.62]. Este estudio de STM también mostró la existencia de movimientos superficiales de átomos de Au en presencia de la fase líquida. Esto sugiere que el mecanismo de dos etapas no proporciona una visión completa de los procesos superficiales implicados, jugando los procesos de adsorción/desorción un papel importante en la formación de la estructura final de la monocapa. Los estudios de absorción atómica han mostrado la existencia de Au en disolución de tiol. Además, los estudios de STM sugieren que estos átomos de Au en la disolución provienen de las terrazas, desprendiéndose de éstas y dejando huecos o *pits* monoatómicos sobre la superficie de Au [8.62].

Los cálculos *ab initio* de alcanotioles adsorbidos sobre Au, muestran que aquéllos colocados en un hueco o *hollow* de la superficie de Au(111) poseen una carga parcial sobre los átomos de S de aproximadamente $0.4e^-$, mientras que los situados en la parte superior de los átomos o *top* de la superficie de Au(111) acumulan una carga de $0.7e^-$ [8.63]. Dado que la formación del enlace S-Au tiene lugar en las posiciones *top* [8.64], si la formación de este enlace es el paso lento de la reacción de adsorción, la velocidad de adsorción debería ser mayor en disolventes polares, debido a la estabilización de los dipolos. Sin embargo, si la migración de la especie tiolato desde la posición *top* a *hollow* es el paso lento, la reacción debería ser mayor en los disolventes no polares, debido a la disminución de la separación de cargas. Estudios recientes de generación de segundos armónicos [8.51] mostraron que la velocidad del proceso de adsorción era superior en hexano que en etanol, sugiriendo que el paso lento de la formación de las SAMs es la migración del tiolato hasta las posiciones *hollow*.

Los alcanotioles poseen dos maneras de unirse a las posiciones *hollow* de la superficie de Au(111), formando un ángulo de enlace Au-S-C de 180° (sp) o 104° (sp³), siendo este último 0.41 kcal/mol más estable [8.63]. Los requerimientos de empaquetamiento entre las cadenas pueden determinar en cierta medida el ángulo final Au-S-C. Muchos estudios de

[8.62] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir*, 10, 2859 (1994).

[8.63] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 9389 (1993).

[8.64] H. Sellers, *Surf. Sci.*, 294, 99 (1993).

SAMs sobre Au(111) sugieren que este enlace debe ser tetraédrico [8.45]. De hecho, la simulación de monocapas de terfeniltiolato ($C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-S^-$) muestra un ángulo de aproximadamente 6° con respecto a la normal [8.26], y los estudios de difracción de rayos X de las SAMs de 4-metil-4'-mercaptobifenilo sobre Au(111) confirman esta sugerencia, proporcionando esto la primera evidencia de que la segunda manera de unión es posible.

La barrera de energía entre las dos maneras de quimisorción sobre Au(111) es muy pequeña (2.5 kcal/mol) [8.63], sugiriendo que el tiolato puede fácilmente adquirir cualquiera de las dos. Así, el proceso de intercambio de ángulo puede tener lugar por debajo del punto de fusión, y debería depender de la longitud de la cadena.

Los datos obtenidos de la difracción de rayos X muestran un estrechamiento de los picos cuando las monocapas de alcanotioles sobre Au(111) son sometidas a un tratamiento térmico suave o *annealing*. Esto produce un desarrollo de dominios ordenados mayores. De esta manera, el mayor orden observado se debe a un proceso de “recristalización” 2D, como consecuencia de la migración de las moléculas de tiolato.

Los cálculos de minimización de energía basados en la mecánica molecular [9.63], indican que los dos modos de unión conducen a monocapas con diferentes tipos de empaquetamiento, pero con energías comparables (las monocapas obtenidas como resultado de la hibridación sp^3 del S son 0.6 kcal/mol más estables). Por tanto, las monocapas pueden estar constituidas por dominios ordenados de diferente manera, caracterizados por sus correspondientes celdas unidad.

Los estudios de FTIR revelan que las cadenas alquílicas de los tiolatos sobre Au(111) presentan normalmente un ángulo de $26-28^\circ$ con respecto a la normal y $52-55^\circ$ de rotación del eje molecular con respecto al sustrato (Figura 8.1). El primer ángulo es el resultado de las interacciones de van der Waals entre las cadenas alquílicas de las moléculas de tiolato situadas a una distancia de aproximadamente 5 Å.

Las SAMs de alcanotioles con grupos funcionales son interesantes, tanto por sus propiedades superficiales como por la posibilidad que ofrecen de poder reaccionar con otros compuestos. Existen muchos estudios de alcanotioles donde en la cadena alquílica se ha añadido alguno de los siguientes grupos terminales: CF_3 , $CH=CH_2$, $C\equiv CH$, Cl, Br, CN, OH, OCH_3 , NH_2 , $N(CH_3)_2$, SO_3H , $Si(OCH_3)_3$, $COOH$, $COOCH_3$, $CONH_2$ [8.49, 8.63, 8.65, 8.17,

[8.65] A. Ihs, K. Uvdal, B. Liedberg, *Langmuir*, 9, 733 (1993).

8.25, 8.66], y también más complejos, como por ejemplo, ferrocenil [8.67], biotinil [8.68], 2,2-bipiridil [8.69], tetrafenilporfirina [8.70], ferrocenilazobenceno [8.71]. Las SAMs de alcanotioles con estos grupos funcionales han permitido el estudio de fenómenos de superficie, transferencia electrónica, reconocimiento molecular, etc.

Los alcanotioles funcionalizados con grupos OH y COOH son muy interesantes porque permiten transformaciones químicas. Las monocapas con un grupo -COOH pueden reaccionar con ácidos carboxílicos [8.72] y con aminas [8.73] para formar bicapas con estructuras estabilizadas por puentes de hidrógeno. Los grupos carboxilatos pueden ser transformados en los correspondientes cloruros ácidos mediante la reacción con SOCl_2 [8.74]. Posteriores reacciones con aminas y alcoholes dan lugar a estructuras de bicapas con amidas y ésteres, respectivamente. La reacción de un cloruro ácido con un tiol terminado en un grupo de ácido carboxílico proporciona el correspondiente tioéster. Kim *et al.* han empleado recientemente esta reacción para formar SAMs y multicapas poliméricas a partir de $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{C}=\text{CC}=\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ [8.75].

Las SAMs de alcanotioles terminados en un grupo -OH han sido utilizadas como punto de partida para llevar a cabo muchas reacciones de superficie. Por ejemplo, las monocapas ordenadas de hidroxialcanotiolato [8.76] reaccionan con octadecildimetilclorosilano [8.77], POCl_3 [8.78], anhídrido tricloroacético [8.79],

[8.66] K. Dohlhofer, J. Figura, J. H. Fuhrhop, *Langmuir*, 8, 1811 (1992).

[8.67] G. K. Rowe, S. E. Creager, *Langmuir*, 7, 2307 (1991), 10, 1186 (1994).

[8.68] L. Häußling, H. Ringsdorf, F. J. Schmitt, W. Knoll, *Langmuir*, 7, 1837 (1991).

[8.69] Y. S. Obeng, A. J. Bard, *Langmuir*, 7, 195 (1991).

[8.70] J. Zak, H. Yuan, K. Woo, M. D. Porter, *Langmuir*, 9, 2772 (1993).

[8.71] B. R. Herr, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1157 (1994).

[8.72] L. Sun, J. Kepley, R. M. Crooks, *Langmuir*, 8, 2101 (1992).

[8.73] L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir*, 9, 1775 (1993).

[8.74] R. V. Duevel, R. M. Corn, *Anal. Chem.*, 64, 337 (1992).

[8.75] T. Kim, R. M. Crooks, M. Tsen, L. Sun, *Preprint*.

[8.76] A. Ulman, N. Tillman, *Langmuir*, 5, 1418 (1989).

[8.77] L. Sun, R. C. Thomas, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8550 (1991).

[8.78] L. Bertilsson, B. Liedberg, *Langmuir*, 9, 141 (1993).

[8.79] S. D. Evans, R. Sharma, A. Ulman, *Langmuir*, 7, 156 (1991).

alquilisotiocianato [8.80], anhídrido glutárico [8.81], y ácido clorosulfónico [8.78] para dar bicapas ordenadas.

8.3.3 SAMs de Alcanotioles y Derivados sobre otros Metales

Después del Au, la Ag es el sustrato que más atención ha recibido en cuanto a la formación de SAMs de alcanotioles. No obstante, las superficies de Ag forman rápidamente una capa de óxido cuando está en presencia de aire. También existe la posibilidad de corrosión de las superficies de Ag cuando estas son expuestas a disoluciones que contienen tiol. A pesar de estos problemas, es posible la formación de SAMs de alcanotioles sobre estas superficies [8.82, 8.41, 8.83, 8.84]. El ensamblamiento de alcanotioles a partir de disoluciones etanólicas es rápida [8.41], aunque otros disolventes pueden ser usados sin que se vea afectada la calidad de las SAMs [8.85]. La inmersión en la disolución debe extenderse entre 1 y 24 horas, tiempos de deposición mayores dan lugar a SAMs degradadas, posiblemente debido a la formación de películas de sulfuro de Ag. Los estudios de XPS indican que no hay cantidades significativas de oxígeno sobre la superficie de Ag después de la formación de la monocapa. También se han estudiado las SAMs de alcanotioles funcionalizados sobre Ag, por ejemplo, con grupos hidrofílicos como COOH, los cuales tienden a adsorberse en los óxidos metálicos [8.86, 8.87].

Hasta el momento, el Cu ha resultado ser uno de los sustratos más intratables a la hora de formar SAMs de alcanotioles [8.83, 8.85, 8.86]. La oxidación del Cu al aire es lo suficientemente rápida como para resultar inútiles las precauciones habituales tomadas para prevenir la formación de óxido de Cu sobre la superficie. Los estudios de XPS revelan claramente la presencia de oxígeno sobre la superficie después de la deposición de la monocapa. Al igual que con Ag, durante la formación de alcanotioles de cadena corta, tiene

[8.80] S. Löfas, B. Johnsson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1526 (1990).

[8.81] H. Keller, W. Schrepp., H. Fuchs, *Thin Solid Films*, 210-211, 799 (1992).

[8.82] C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, 310, 335 (1991).

[8.83] P. E. Laibinis, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.*, 95, 7017 (1991).

[8.84] S. C. Chang, I. Chao, Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6792 (1994).

[8.85] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7152 (1991).

[8.86] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1990 (1992).

[8.87] E. L. Smith, M. D. Porter, *J. Phys. Chem.*, 97, 8032 (1993).

lugar una corrosión rápida de la superficie. Los alcanotioles se disuelven tanto en etanol como en iso-octano, y los tiempos de deposición deben ser inferiores a 1 día, dado que tiempos superiores producen una elevada corrosión de la superficie de Cu debida a la presumible formación de sulfuros de Cu. Las SAMs de alcanotioles con grupos terminales polares parecen estar menos ordenadas sobre superficies de Cu que sobre Au y Ag, probablemente debido a las interacciones de los grupos polares con las capas de óxidos superficiales. Las SAMs de alcanotioles sobre Cu no son estables; en periodos superiores a una semana, el Cu es oxidado a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y el tiol es oxidado a sulfonato [8.20].

En cuanto a la formación de SAMs sobre superficies de Pt, en la bibliografía, en contraste a lo que ocurre con Au, apenas encontramos referencias, sólo algunos estudios de la adsorción del tiofenol y sus hidroxiderivados [8.88, 8.89], y escasos estudios de alcanotioles depositados sobre Pt(111) por adsorción a partir de su disolución en cloroformo [8.90]. Los pocos estudios realizados hasta la fecha, indican que las SAMs sobre Pt son menos estables que sobre Au [8.91]. También se encuentra que la adsorción tiene lugar preferentemente sobre superficies de Pt ligeramente oxidadas [8.92].

El estudio de SAMs sobre superficies de Hg tiene considerables ventajas: sustrato atómicamente liso, sin granos y facilidad a la hora de obtener una superficie limpia. La adsorción de tioles y de compuestos relacionados sobre Hg se conoce desde hace mucho tiempo [8.93]. Recientemente, los estudios realizados tratan de formar monocapas sobre la superficie de Hg, que luego son caracterizadas electroquímicamente en disoluciones libres de tiol. Demoz y Harrison observaron la baja permeabilidad a los pares redox de las SAMs de alcanotioles sobre el electrodo de gota colgante de mercurio en disolución acuosa [8.94]. La deposición se realiza mediante inmersión, en una disolución del tiol en hexadecano o en tiol puro, durante un tiempo que oscila entre unos segundos a 30 minutos. La monocapa inhibe

[8.88] M. Soriaga, T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3937 (1982).

[8.89] T. Sasaki, i: Tae Bae, D. A. Scherson, B. G. Bravo, M. P. Soriaga, *Langmuir*, 6, 1234 (1990).

[8.90] M. A. Hines, J. A. Todd, P. Guyot-Sionnest, *Langmuir*, 11, 493 (1995).

[8.91] K. Shimazu, I. Yagi, Y. Sato, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, 372, 117 (1994).

[8.92] J. J. Hickman, C. Zou, D. Ofer, P. D. Harvey, M. S. Wrighton, P. E. Laibinis, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7271 (1989).

[8.93] J. Q. Chambers, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Ed. A. J. Bard y H. Lund, vol. 12, Marcel Dekker, New York, pág. 329 (1978).

[8.94] A. Demoz, D. J. Harrison, *Langmuir*, 9, 1046 (1993).

con una alta eficacia la oxidación del electrodo de Hg, lo que sugiere que el empaquetamiento de las cadenas alquílicas evitan que las moléculas de agua e iones alcancen la superficie del electrodo.

8.4 Propiedades Electroquímicas

Una de las características más interesantes de las SAMs de tioles, se debe a la capacidad que poseen de limitar el acceso de moléculas e iones a la superficie metálica, cuando ésta entra en contacto con una disolución. De esta manera, la introducción de largas cadenas alquílicas entre la superficie metálica y los iones presentes en la disolución, produce una reducción importante de la capacidad interfacial. Además, este hecho provoca una exaltación de la corriente de carga de la doble capa.

Otra aplicación de interés de estas monocapas impermeables a los pares redox, reside en que permiten el estudio de transferencia de electrones por efecto túnel entre dos medios conocidos y a una distancia también conocida.

En cuanto al estudio cinético de reacciones electroquímicas, el efecto bloqueante de las SAMs sobre los electrodos produce una disminución de las constantes de velocidad de transferencia electrónica, permitiendo la determinación de parámetros cinéticos, incluso a grandes sobretensiones, lo que supone una excelente vía de verificación de las teorías de transferencia electrónica actuales.

Finalmente, el estudio de monocapas ordenadas de moléculas con grupos químicos potencialmente activos, constituyen la base para el desarrollo de sensores electroquímicos.

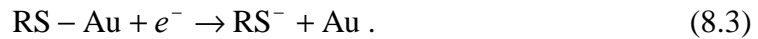
8.4.1 Desorción Electroquímica

En general, las SAMs de alcanotioles suelen proporcionar un amplio rango de potenciales y composiciones electrolíticas, donde la monocapa apenas sufre variación estructural alguna. Sin embargo, en medios básicos y a potenciales lo suficientemente catódicos, estas monocapas pueden ser desorbidas cuantitativamente.

Cuando se introduce en una disolución acuosa de 0.5 M KOH, una superficie de Au(111) recubierta de monocapas ordenadas de alcanotioles y se alcanza el potencial de -1.5 V vs. Ag/AgCl [8.47, 8.95, 8.96, 8.97], aparece en el voltamperograma un pico de

[8.95] C. J. Zhong, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 11616 (1994).

reducción entre -0.7 V y -1.4 V vs. Ag/AgCl, correspondiente a la desorción de la monocapa. La posición de este pico depende de la longitud de la cadena alquílica, apareciendo a potenciales más catódicos cuanto mayor sea la cadena alquílica. Sin embargo, el área bajo el pico ($90 \pm 7 \mu\text{C cm}^{-2}$) es independiente de la longitud de la cadena. Este pico es asignado a la desorción reductiva del tiolato:



Considerando un factor de rugosidad superficial de 1.2, el área del pico corresponde a un recubrimiento de $7.8 \cdot 10^{-10}$ mol/cm², valor que se encuentra de acuerdo al esperado para una estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sobre Au(111) ($7.7 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²). La reproducibilidad de estos resultados dependen de manera crítica del estado de la superficie cristalina.

El producto resultante de la desorción del tiol se acumula en las proximidades del electrodo y puede ser readsorbido si el potencial regresa a potenciales más positivos [8.47, 8.97, 8.98]. El proceso de readsorción (reacción inversa a (8.3)) genera un pico anódico en el barrido de vuelta del voltamperograma. De esta manera, en el siguiente barrido catódico, el pico de desorción es más pequeño, lo que indica que no todas las moléculas de tioles desorbidas son readsorbidas sobre el electrodo. Por tanto, el recubrimiento de tiol sobre el electrodo puede ser controlado con el potencial aplicado [8.98]. Los ángulos de contacto y los espectros infrarrojos confirman que las monocapas de tiol readsorbido son indistinguibles de las SAMs originales.

En ciertas ocasiones, la desorción reductiva proporciona información sobre la composición de la monocapa. Así, el voltamperograma de la SAM formada con mercaptoetanol (HSCH₂CH₂OH) sobre Au(111) exhibe dos picos catódicos [8.96]. Estos dos picos corresponden a la desorción de HSCH₂CH₂OH y HSCH₂COOH, siendo este último tiol el resultado de la oxidación del C terminal del tiol original al entrar en contacto con el aire.

Los picos de desorción reductiva de las SAMs de alcanotioles (HSCH₂CH₂CH₂CH₃) y de sulfuros de longitud de cadena equivalente [8.95], dan lugar a picos con posiciones (-0.78 V vs. Ag/AgCl) y áreas ($70 \mu\text{C/cm}^2$) equivalentes. También, el voltamperograma de desorción del etilfenilsulfuro da lugar a dos picos de aproximadamente la misma área, y cuyas

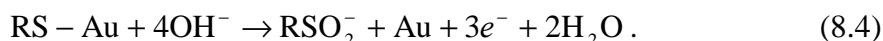
[8.96] D. E. Weisshaar, M. M. Walczack, M. D. Porter, *Langmuir*, 9, 323 (1993).

[8.97] M. M. Walczack, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, M. D. Porter, *Langmuir*, 7, 2687 (1991).

posiciones en el eje de potencial corresponden a la desorción del etanotiol y tiofenol. Los datos obtenidos con la XPS y los espectros infrarrojos superficiales confirman los datos electroquímicos.

También el proceso de desorción electroquímico de las SAMs ha sido estudiado mediante la técnica de AFM. Pan *et al.* [8.99] han observado ciertos cambios en las imágenes AFM de la monocapa de octadecanotiol sobre Au(111) en disolución de NaClO₄. En el rango de potencial de -0.3 V a +1.6 V vs. electrodo quasi-reversible de Ag, se observaron imágenes AFM de resolución atómica que mostraban una disposición hexagonal estable, mientras que a potenciales más positivos o más negativos se observó una pérdida de dicha disposición. El voltamperograma de esta monocapa confirma la desorción en los extremos del rango de potencial citado. Las imágenes AFM registradas antes y después de la desorción catódica demuestran que la SAM está conmensurada con la superficie de Au(111).

Pero las SAMs también pueden ser desorbidas oxidativamente. Así, los tioles de cadena corta pueden ser desorbidos aplicando potenciales comprendidos entre +0.5 V y +1.0 V vs. Ag/AgCl en 0.5 M KOH [8.47]. Después de corregir la carga correspondiente a la oxidación superficial del Au, la carga correspondiente al pico de desorción oxidativo es de $280 \pm 35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, independientemente del pH. Por tanto, el proceso de desorción lleva aparejado una transferencia de tres electrones por molécula de tiol:



En cuanto a la desorción de monocapas sobre otros metales, en la bibliografía se encuentran pocos trabajos al respecto. Se han observado picos de desorción reductiva para las monocapas de hexadecanotiol sobre el electrodo de gota de Hg colgante (HMDE) [8.94]. Este pico de desorción aparece a -1.23 V vs. SCE cuando se emplea una disolución 0.1 M NaF, y adquiere una forma muy aguda.

[8.98] D. E. Weisshaar, B. D. Lamp, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5860 (1992).

[8.99] J. Pan, N. Tao, S. M. Lindsay, *Langmuir*, 9, 1556 (1993).

9 Electrodesorción de SAMs de S y Tioles sobre Au(111)

9.1 Introducción

En este capítulo se describen los estudios de electrodesorción de las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S y tioles sobre Au(111) realizados durante esta Tesis Doctoral. En estos estudios se han empleado técnicas electroquímicas y STM *in situ*. Se ha encontrado que la desorción de estas redes implica nucleación y crecimiento de huecos bajo control de transferencia de carga, lo que está de acuerdo con la interpretación dada en las referencias [9.1] y [9.2]. De esta manera, la dependencia de E_p con n puede ser explicada considerando la energía de activación necesaria para desorber una molécula de tiol desde la periferia del hueco que crece en contacto con el electrolito. También se ha observado que el valor de E_p para $n = 0$ difiere del encontrado para la desorción de S indicando que, en contraste al enlace S-Ag de las SAMs de tioles sobre Ag(111), el enlace S-Au en las SAMs de tioles sobre Au(111) es más débil y tiene un menor carácter iónico que el enlace S-Au de las SAMs de S. Estos resultados son importantes a la hora de entender los controvertidos datos de XPS de tioles obtenidos recientemente. También se ha estudiado el efecto que produce la inserción de un grupo funcional en el extremo de la molécula de tiol. Finalmente, se desarrollaron simulaciones Monte Carlo de un modelo de desorción que reproduce de manera adecuada los resultados potencioestáticos y potenciodinámicos experimentales de la desorción de S y tioles.

9.2 Aspectos Experimentales

Como sustrato se emplearon películas de Au evaporadas sobre vidrio (Robax glass, *AF Berliner Glas KG*, Alemania). Después de su tratamiento térmico a 650 °C en atmósfera de hidrógeno, estas películas muestran terrazas (111) de 40-60 nm de lado separadas por

[9.1] J. J. Calvente, Z. Kováčová, M. D. Sánchez, R. Andreu, W. R. Fawcett, *Langmuir*, 12 5696 (1996).

[9.2] D. F. Yang, M. Morin, *J. Electroanal. Chem.*, 429, 1 (1997); I. A. Vinokurov, M. Morin, J. Kankare, *J. Phys. Chem. B*, 104, 5790 (2000).

escalones de altura monoatómica (Figura 9.1) [9.3]. Las SAMs se prepararon mediante inmersión del sustrato en una disolución de tiol. Las disoluciones fueron preparadas con reactivos químicos de alta pureza. El procedimiento asegura la formación de monocapas de S y tioles ordenadas. Las imágenes STM *in situ* de las SAMs sobre Au(111) se obtuvieron con un STM *Nanoscope III (Digital Instruments Inc.)* operando en modo potencioestático. En la celda electroquímica de STM se empleó un contraelectrodo de Au de gran área y un electrodo de referencia de Pd/H₂, aunque los potenciales indicados en el texto están referidos a la escala del electrodo de calomelano saturado (SCE). Las imágenes STM fueron tomadas en el modo de corriente constante empleando puntas de Pt-Ir.

Para registrar los cronoamperogramas y voltamperogramas se empleó una celda electroquímica de vidrio convencional, usando como contraelectrodo un anillo de Au, como electrodo de referencia un electrodo de calomelano saturado (SCE), y como electrodo de trabajo el sustrato después de haber sido sometido a inmersión. Los voltamperogramas de desorción se obtuvieron mediante barridos de potencial entre -0.5 y -1.3 V a velocidades de barrido en el rango $5 \times 10^{-3} \leq v \leq 5 \times 10^{-2}$ Vs⁻¹ en disolución acuosa 0.1 M NaOH saturada en nitrógeno. Los cronoamperogramas se registraron a diferentes valores de salto de potencial, ΔE , entre un potencial constante situado justo antes del inicio del pico de desorción (E_i) y un potencial final (E_f) donde tiene lugar la desorción.

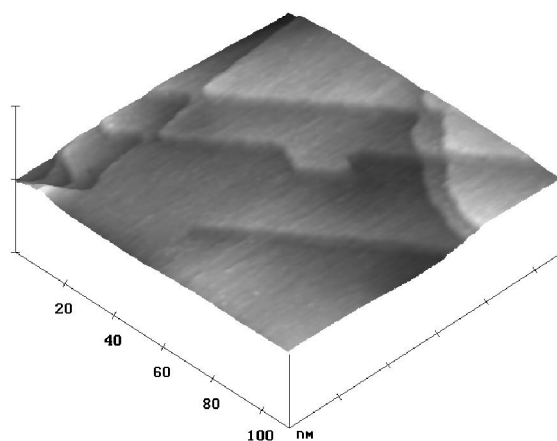


Figura 9.1: Imagen STM de 125×125 nm² del electrodo mostrando varias terrazas de Au(111).

[9.3] G. Andreasen, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, A. J. Arvía, *Langmuir*, 13, 6814 (1997).

9.3 Electrodesorción de SAMs de S sobre Au(111)

9.3.1 Resultados

La formación de las SAMs de S sobre Au(111) se obtuvo mediante inmersión del sustrato en disolución 0.05 mM Na₂S en 0.1 M NaOH durante 1-2 horas. Posteriormente, el electrodo se sometió a un potencial $E = -0.6$ V en disolución acuosa 0.1 M NaOH y se llevaron a cabo las siguientes experiencias.

En la Figura 9.2 se muestra el voltamperograma de desorción de una SAM de S. Inicialmente se observa una corriente pequeña, dando lugar luego a un pico agudo de corriente situado a -0.92 V. Este pico presumiblemente corresponde a la desorción reductiva de la SAM de S. Finalmente tiene lugar la evolución de hidrógeno sobre el electrodo.

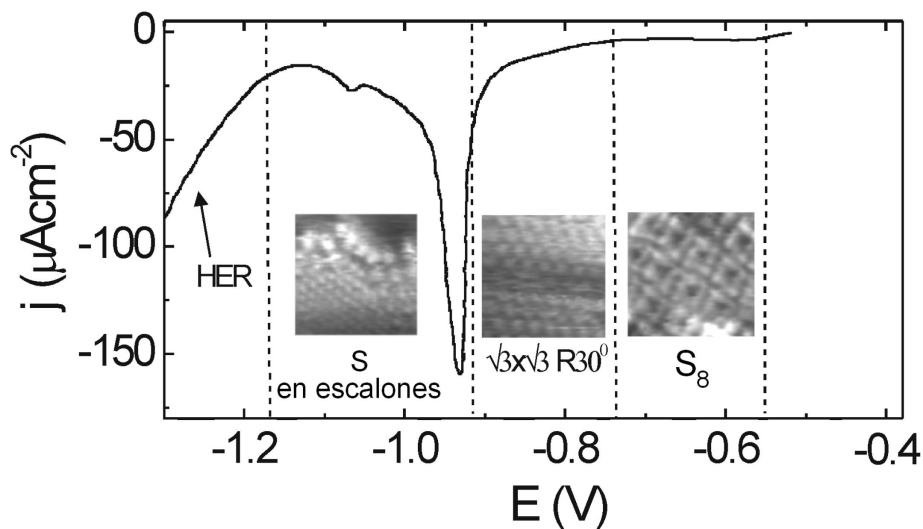
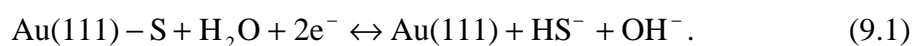


Figura 9.2: Voltamperograma de la electrodesorción reductiva de una SAM de S sobre Au(111). Se muestran las estructuras superficiales observadas mediante STM: octómeros de S (2.7×2.7 nm²), red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° de S (3.5×3.5 nm²) y átomos de S adsorbidos en los escalones (3.4×3.4 nm²).

Con objeto de caracterizar los procesos que tienen lugar sobre el electrodo durante la desorción, la SAM de S se ha analizado a diferentes potenciales mediante STM *in situ*. A $E = -0.6$ V, las imágenes STM de la superficie del sustrato muestran especies rectangulares de S₈ y de tamaño 2.7×2.7 nm² (Figura 9.2) con una distancia entre vecinos más próximos $d \approx$

0.3 nm [9.4]. No se observó la presencia de valores típicos de d correspondientes a especies de polisulfuros ($d \approx 0.20\text{-}0.22$ nm), lo que muestra que la formación de disulfuros no es factible en el caso de átomos de S adsorbidos sobre Au(111) en disoluciones electrolíticas. Por tanto, si los átomos de S no son capaces de formar enlaces de disulfuro sobre Au(111), esto resulta mucho más difícil para los átomos de S de las moléculas de tioles [9.5]. En dicho caso el ángulo de enlace S-C tendría que ser distorsionado debido al impedimento estérico que proporcionan las cadenas hidrocarbonadas, y por tanto sería necesaria una energía adicional.

Cuando E es barrido desde $E = -0.6$ V hasta $E = -0.8$ V, se observa que las especies S_8 son estables sobre la superficie del electrodo. Pero al superar el valor de $E = -0.8$ V tiene lugar una transición inducida por el potencial [9.4]. Esta transición supone la disolución de la mitad de los átomos de S de las especies S_8 , formando especies de sulfuro solubles, mientras que el resto de los átomos se reagrupan dando lugar a una red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Figura 9.2) [9.4]. El posterior barrido de E desde -0.8 a -1.0 V da lugar a la disolución de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, originando un pico de corriente agudo a -0.92 V (Figura 9.2), y dejando las terrazas de Au descubiertas y algunos átomos de S adsorbidos en los bordes de los escalones [9.4]. La carga implicada en la desorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ es de $150 \pm 10 \mu\text{Ccm}^{-2}$, lo que supone la transferencia de carga de $1/3$ del recubrimiento de S si consideramos necesarios 2 electrones por átomo de S. Por lo tanto, la desorción reductiva de S desde la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ puede ser descrita por la siguiente reacción [9.4,9.6]:



La desorción de los átomos restantes desde los escalones tiene lugar a potenciales más negativos, precediendo a la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

[9.4] X. Gao, Y. Zhang, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 96, 4156 (1992); R. L. McCarley, Y. T. Kim, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 97, 211 (1993); C. Vericat, G. Andreasen, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. B*, 104, 302 (2000).

[9.5] P. Fenter, A. Eberhardt, P. Einsenberger, *Science*, 266, 1216 (1994).

[9.6] I. C. Hamilton, R. Woods, *J. Appl. Electrochem.*, 13, 783 (1983); A. Briceno, S. Chander, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 506 (1990); X. Gao, Y. Zhang, M. J. Weaver, *Langmuir*, 8, 668 (1992).

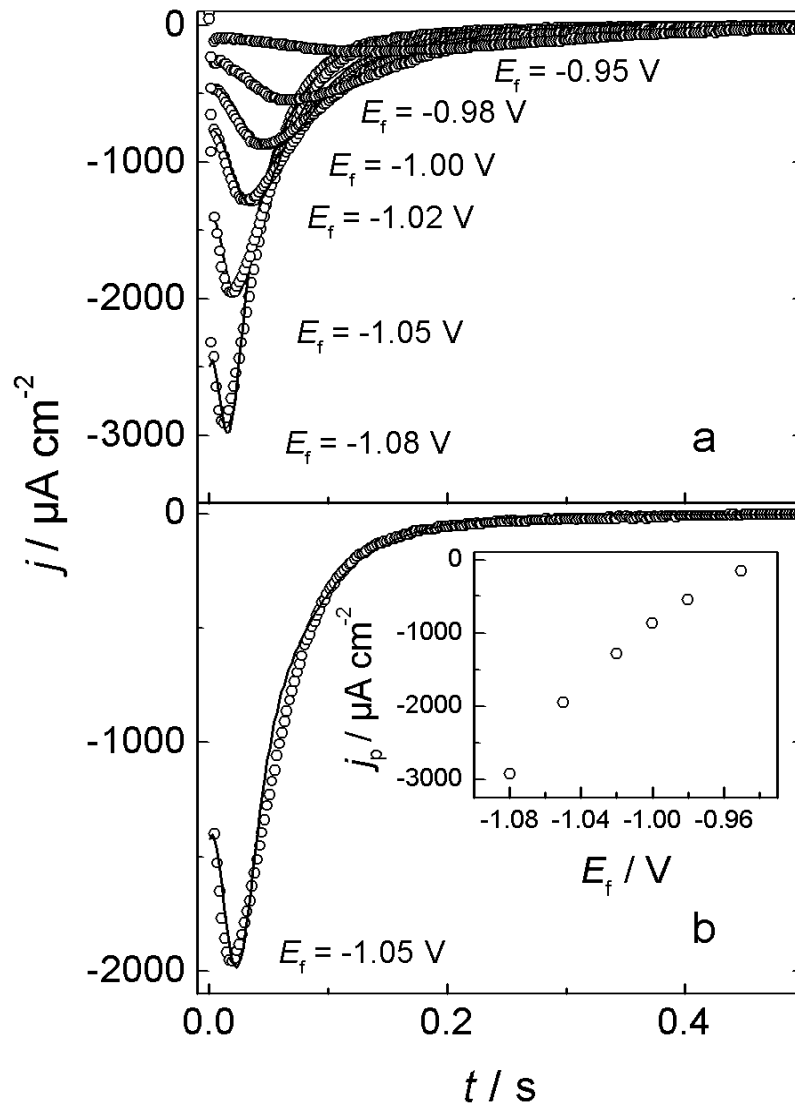


Figura 9.3: Cronoamperogramas de la desorción reductiva de S sobre Au(111). E se mantiene 3 minutos a -0.85 V antes de saltar a E_f . (o) valores experimentales y (—) simulación numérica.

Los cronoamperogramas registrados en el rango de potencial del pico de desorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ muestran máximos de corriente (j_p), los cuales crecen a razón de una década de corriente cada 0.09 V (Figura 9.3). La presencia de este máximo de corriente en el cronoamperograma indica que la cinética de desorción implica la existencia de nucleación y crecimiento bidimensional de huecos. Por otro lado, la dependencia de j_p con el potencial indica también que el proceso está controlado por transferencia de carga [9.7].

[9.7] H. R. Thirsk, J. A. Harrison, *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press: London (1972).

9.3.2 Electrodesorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S: Simulación Numérica

En principio, se trató de ajustar los cronoamperogramas experimentales de desorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S utilizando los modelos de nucleación y crecimiento [9.7], y también el modelo de adsorción/desorción de Frumkin [9.8]. Sin embargo, se observaron grandes desviaciones entre los datos experimentales y los obtenidos mediante dichos modelos. Una característica significativa de los cronoamperogramas experimentales es que la caída final de corriente es más lenta de lo que cabría esperar según los modelos de nucleación y crecimiento. Esta característica es común con la electrodesorción de las SAMs de tioles sobre superficies de Au [9.2]. Con el fin de explicar este comportamiento, diferentes autores [9.2] han considerado un modelo de crecimiento de huecos en la SAM con difusión de las moléculas de tiol desorbidas hacia la disolución impedida como consecuencia de las interacciones atractivas existentes entre las cadenas de las moléculas de tiol quimisorbidas [9.2]. Sin embargo, éste no es el caso de este sistema experimental, donde las interacciones cadena-cadena no existen. Por lo tanto, se ha considerado más apropiado en este caso el empleo de un modelo cinético que contempla la existencia de procesos de nucleación y crecimiento, a la vez que se produce desorción directa de los átomos de S [9.9]. En este modelo hay dos fases diferentes que compiten por eliminar los átomos de la superficie del electrodo durante el proceso electroquímico. La primera es una fase diluida que responde a la isoterma de adsorción/desorción de Langmuir, mientras que la segunda es una fase condensada que sigue una cinética de nucleación y crecimiento 2D. La fase condensada presenta un mayor orden y consiste en el crecimiento de huecos como consecuencia de la nucleación de estos en los defectos de la red de S, mientras que la otra fase diluida es más desordenada y consiste en cavidades producidas por la desorción directa de átomos de S.

Consideremos la formación/disolución de una monocapa de S representada por la reacción (9.1). La variación del recubrimiento superficial de la fase diluida con el tiempo a un potencial determinado es [9.9]:

$$\frac{dX}{dt} = k_a(1 - S - X) - k_d X, \quad (9.2)$$

[9.8] E. Gileadi, *Electroadsorption*, Plenum Press, New York (1967).

[9.9] E. Bosco, K. R. Rangarajan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77, 1673 (1981).

donde X es la fracción de superficie cubierta por la fase diluida (cavidades), S es la fracción de la superficie cubierta por la fase condensada (huecos) implicada en el proceso de nucleación y crecimiento, k_a y k_d son las constantes de velocidad de adsorción y desorción de cavidades dependiente del potencial respectivamente. La fracción de la superficie del electrodo cubierta por huecos se puede estimar mediante la siguiente ecuación [9.10]:

$$S = (1 - X)(1 - e^{-S_{ex}}), \quad (9.3)$$

donde S_{ext} es el área extendida cubierta por la nucleación y crecimiento de huecos:

$$S_{ex} = \mathbf{p} \int_0^t \left(\frac{dN}{dt} \right)_y \left[\int_y^r \left(\frac{dr}{dt} \right)_z dz \right]^2 dy. \quad (9.4)$$

En la ecuación anterior, N es el número de huecos, y r es su radio. Para el caso de nucleación instantánea:

$$\frac{dN}{dt} = N_o \mathbf{d}(t), \quad (9.5)$$

donde N_o es el número total de sitios disponibles para la nucleación y $\mathbf{d}(t)$ es la función Delta de Dirac. En el caso de crecimiento circular 2D bajo control por transferencia de carga:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{M}{\mathbf{r}} k. \quad (9.6)$$

En la ecuación anterior k es la constante dependiente del potencial, M y \mathbf{r} son respectivamente la masa molecular y la densidad del material que es eliminado del perímetro de los huecos que crecen.

La densidad de corriente $j(t)$ relacionada con este proceso viene dada por:

$$j = \mathbf{s}_{mA} \frac{dX}{dt} + \mathbf{s}_{mL} \frac{dS}{dt}, \quad (9.7)$$

donde \mathbf{s}_{mL} y \mathbf{s}_{mA} son las cargas máximas debidas a la nucleación y crecimiento de la fase condensada de huecos, y a la formación de una fase diluida de cavidades, respectivamente. Si introducimos las ecuaciones (9.3-9.6) en (9.2) obtenemos:

$$\frac{dX}{dt} = k_a (1 - X) e^{-bX^2} - k_d X, \quad (9.8)$$

donde $\mathbf{b} = \pi M^2 N_o k^2 / \mathbf{r}^2$. Esta es una ecuación diferencial lineal de primer orden, la cual puede ser resuelta para dar:

[9.10] M. Noel, S. Chandrasekaran, C. Ahmed, *J. Electroanal. Chem.*, 225, 93 (1987).

$$X = k_a e^{-I} \int_0^t e^{I-bt^2} dt \quad (9.9)$$

donde $I = \int_0^t (k_d + k_a e^{-bt^2}) dt$. Derivando X con respecto a t obtenemos:

$$\frac{dX}{dt} = k_a \left[e^{-bt^2} - (k_d + k_a e^{-bt^2}) e^{-I} \int_0^t e^{I-bt^2} dt \right]. \quad (9.10)$$

Introduciendo la ecuación (9.9) en (9.3), y considerando $S_{\text{ext}} = bt^2$ se obtiene:

$$S = (1 - e^{-bt^2}) \left[1 - k_a e^{-I} \int_0^t e^{I-bt^2} dt \right]. \quad (9.11)$$

Derivando la ecuación anterior obtenemos:

$$\frac{dS}{dt} = 2bte^{-bt^2} \left[1 - k_a e^{-I} \int_0^t e^{I-bt^2} dt \right] - k_a (1 - e^{-bt^2}) \left[e^{-bt^2} - (k_d + k_a e^{-bt^2}) e^{-I} \int_0^t e^{I-bt^2} dt \right]. \quad (9.12)$$

Finalmente, introduciendo las ecuaciones (9.10) y (9.12) dentro de (9.7) se obtiene:

$$j(t) = \mathbf{s}_{mA} k_a \left[e^{-bt^2} - (k_d + k_a e^{-bt^2}) e^{-I} \int_0^t e^{I-bt^2} dt \right] + \mathbf{s}_{mL} 2bte^{-bt^2} \left[1 - k_a e^{-I} \int_0^t e^{I-bt^2} dt \right] - \mathbf{s}_{mL} k_a (1 - e^{-bt^2}) \left[e^{-bt^2} - (k_d + k_a e^{-bt^2}) e^{-I} \int_0^t e^{I-bt^2} dt \right]. \quad (9.13)$$

La ecuación (9.13) no es fácilmente manipulable en los procedimientos de ajuste convencional. Por tanto, para reproducir los cronoamperogramas se ha procedido de la siguiente manera. En primer lugar se resuelve numéricamente la ecuación (9.8) empleando el método de cuarto orden de Runge-Kutta [9.11], obteniendo los valores de X para diferentes valores de t . Los valores de k_a y k_d se estimaron a partir de la caída del cronoamperograma, mientras que b se estimó a partir del primer tramo del cronoamperograma experimental. A continuación, se evaluó los valores de S empleando los valores de X y la ecuación (9.3). Finalmente, la densidad de corriente se obtiene introduciendo dS/dt y dX/dt en la ecuación (9.7). Mediante este procedimiento los cronoamperogramas experimentales pueden ser reproducidos usando los parámetros de la Tabla 9.1. En la Figura 9.3 se puede observar como los datos experimentales pueden ser ajustados en buena medida por los datos calculados mediante el modelo descrito. Algunos puntos de los cronoamperogramas experimentales se eliminaron para poder mostrar con claridad el ajuste del modelo.

[9.11] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, 2nd Edition (1997).

E_f/V	k_d/s^{-1}	k_a/s^{-1}	b/s^{-2}	$\sigma_{mL}/\mu C \text{ cm}^{-2}$	$\sigma_{mA}/\mu C \text{ cm}^{-2}$
-1.08	26.0	0.01	3200	-52.5	-97.5
-1.05	20.0	0.01	1600	-57.0	-72.0
-1.02	15.0	0.01	650	-64.5	-52.5
-1.00	12.0	0.01	300	-64.5	-39.0
-0.98	9.0	0.01	140	-60.0	-27.0
-0.95	5.0	0.01	30	-42.0	-18.0

Tabla 9.1: Valores de las constantes utilizadas en la simulación numérica.

Por tanto, considerando el modelo descrito anteriormente, se propone el siguiente escenario para la disolución de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S desde la superficie de Au(111). Aquí son dos fases diferentes las que compiten sobre la superficie del electrodo: una fase consiste en huecos que crecen con el tiempo (fase ordenada condensada) presentando nucleación en los defectos de la red de S, mientras que la otra fase consiste en cavidades (fase desordenada diluida) producidas por desorción directa de átomos de S de la red.

El análisis de los parámetros indicados en la Tabla 9.1 dan información cuantitativa sobre el proceso de electrodisolución. Así, en el rango de potencial $-1.02 \text{ V} \leq E_f \leq -0.95 \text{ V}$, σ_{mL} aumenta desde 42 a 65 $\mu C \text{ cm}^{-2}$ a medida que E_f se desplaza catódicamente, mientras que disminuye para $E_f < -1.02 \text{ V}$ (Figura 9.4). Por otro lado, σ_{mA} , que es de sólo 18 $\mu C \text{ cm}^{-2}$ a $E_f = -0.95 \text{ V}$, aumenta continuamente a medida que E_f es desplazado en la dirección catódica hasta alcanzar finalmente $-98 \mu C \text{ cm}^{-2}$. Por tanto, para $E_f > -0.95 \text{ V}$ la contribución de σ_{mA} es despreciable. El proceso de desorción tiene lugar fundamentalmente por nucleación alrededor de los defectos en la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S y con un posterior crecimiento de huecos en ciertos dominios. De hecho, los cronoamperogramas registrados en este rango de E_f pueden ser ajustados razonablemente empleando un modelo de nucleación y crecimiento 2D de huecos bajo control por transferencia de carga [9.7]:

$$j(t) = 2s_{mL} b t e^{-bt^2} . \quad (9.14)$$

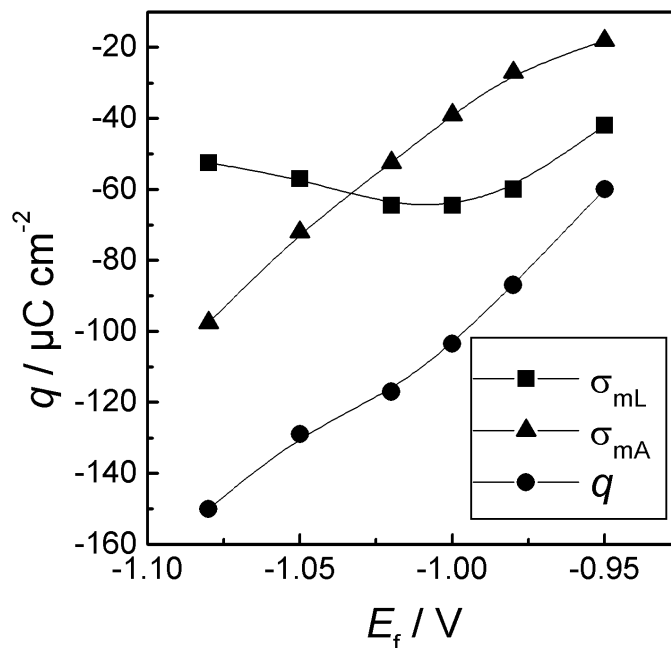


Figura 9.4: Representación de q vs. E_f . Contribuciones de σ_{mL} y σ_{mA} a q .

Para $E_f < -0.95$ V, la desorción directa de los átomos de S desde los dominios sin defectos tiene lugar simultáneamente con nucleación y crecimiento de huecos. La contribución de desorción directa a la carga total q aumenta a medida que E_f se desplaza en el sentido catódico, que finalmente domina el proceso de disolución (Figura 9.4). Con respecto al proceso de nucleación y crecimiento de huecos, la representación $\log \beta^{1/2}$ vs. E_f permite obtener una tendencia lineal de pendiente aproximadamente 0.12 V/década, como cabe esperar para un mecanismo de nucleación y crecimiento de huecos bajo control por transferencia de carga. De hecho, considerando que N_0 es independiente de E_f y que depende principalmente de las características de la monocapa de S a E_i , la gráfica $\log \beta^{1/2}$ vs. E_f representa la dependencia de k con el potencial. Por otro lado, k_a , la constante de velocidad de adsorción de cavidades permanece prácticamente despreciable. Para $E_f > -1.0$ V el valor de k_a corresponde a la adsorción de cavidades debido a la disolución de átomos de S desde la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, con un máximo $\sigma_{mA} = -39 \mu\text{C cm}^{-2}$. Para $E_f < -1.0$ V, k_a no sólo está relacionada con la adsorción de cavidades en la disolución de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, sino también con la disolución de átomos de S formando filas a lo largo de los escalones (Figura 9.2). Por tanto, los cronoamperogramas registrados a $E_f < -1.0$ V implican la adsorción de

cavidades tanto desde la desorción directa de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S como desde las filas de átomos de S situados en los escalones.

9.3.3 Electrodesorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S: Simulación Monte Carlo

Con objeto de obtener una visión atomística del proceso de electrorreducción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S sobre Au(111), se desarrollaron simulaciones Monte Carlo de un modelo que incluye la desorción directa y la nucleación y crecimiento de cavidades en la red. La superficie del sustrato fue simulada mediante una matriz con 62500 partículas distribuidas en una red (111) y considerando condiciones periódicas de contorno. La unidad de tiempo Monte Carlo se evaluó como el tiempo necesario para que todas las partículas de la matriz puedan ser seleccionadas al azar. Las partículas seleccionadas se eliminaron de la matriz con una probabilidad $P = P_e P_N$. El término P_e representa la probabilidad de desorción que depende de los parámetros electroquímicos a través de la ecuación Butler-Volmer [9.7]:

$$P_e = A \left[\exp\left(-\frac{a_c z F \zeta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{a_a z F \zeta}{RT}\right) \right], \quad (9.15)$$

donde el primer término corresponde a la desorción y el segundo a la adsorción. En la ecuación (9.15), \mathbf{h} es la sobretensión definida como $E - E_{p(v \rightarrow 0)}$, potencial de pico a velocidad de barrido cero, siendo F la constante de Faraday, z el número de electrones, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, \mathbf{a}_c y \mathbf{a}_a son los coeficientes de transferencia catódico y anódico [9.7] respectivamente, y A un factor preexponencial. Por otro lado, P_N representa la probabilidad de desorción en función del número de vecinos más próximos, N :

$$P_N = B \exp\left(-\frac{NE_o}{RT}\right). \quad (9.16)$$

En la ecuación (9.16), E_o incluye las contribuciones adsorbato-adsorbato (E_{A-A}) e hidrofóbicas (E_H), y B es un factor preexponencial. De acuerdo a este modelo, la eliminación de partículas implica la aparición de huecos o cavidades en la monocapa. Por consiguiente, se puede definir un cubrimiento superficial de cavidades. En la simulación, la desorción tiene lugar a través de la formación de huecos (Figura 9.5(a)) hasta la total eliminación de las partículas, es decir, $\mathbf{q} \rightarrow 1$. A partir de la dependencia de \mathbf{q} con el \mathbf{h} o con t_M , cuando \mathbf{h} es barrido según $\mathbf{h} = vt$ o

h se mantiene constante, se obtienen los voltamogramas o cronoamperogramas simulados respectivamente. En las simulaciones se empleó $a_c = a_a = 0.5$, $z = 2$, y $E_o = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9.12].

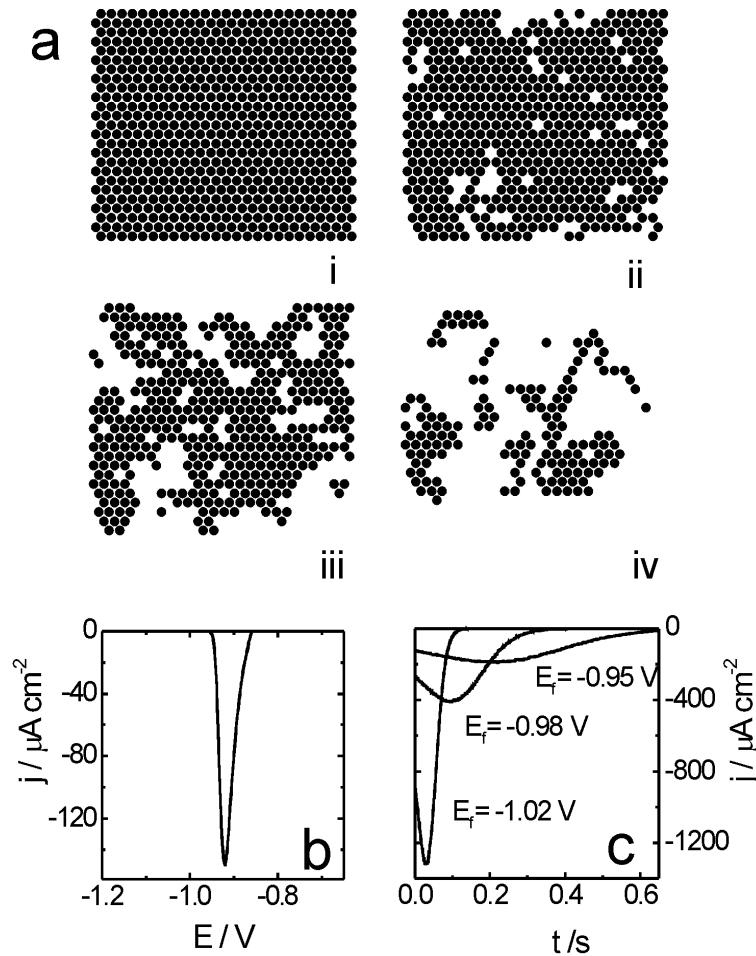


Figura 9.5: Resultados obtenidos a partir de la simulación Monte Carlo del proceso de electrodesorción de una monocapa de S. (a) Estado de la superficie obtenida a diferentes tiempos Monte Carlo: (i) 0, (ii) 25, (iii) 50 y (iv) 100. (b) Voltamograma registrado a $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$. (c) Cronoamperogramas registrados a diferentes valores de E_f .

Como puede observarse en la Figura 9.5, los voltamogramas y cronoamperogramas obtenidos a partir de la simulación Monte Carlo resultan ser similares a los experimentales y a los obtenidos mediante las simulaciones numéricas. Sin embargo, hay que mencionar que la forma de voltamperogramas experimentales difieren en cierta medida de los simulados, concretamente a los potenciales que se alejan del E_p de desorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$, tanto a potenciales más positivos como más negativos. De hecho la corriente experimental a potenciales más positivos y negativos del potencial de pico es superior que la calculada según

[9.12] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: London, pp. 353-408 (1994).

el modelo, esto se debe en gran medida a la contribución en la corriente de la transformación $S_8 \Rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R_{30^\circ}$ y a la disolución de átomos de S desde los escalones respectivamente. Estas contribuciones no están recogidas en este simple modelo atomístico.

9.4 Electrodesorción de SAMs de Alcanotioles sobre Au(111)

9.4.1 Resultados

Las SAMs de tioles sobre Au(111) se obtuvieron mediante inmersión de la superficie metálica durante 24 h en disolución etanólica 0.05 M X (X = propanotiol, hexanotiol, dodecanotiol).

En la Figura 9.6 se comparan los voltamperogramas de desorción de S con los de los diferentes tioles estudiados.

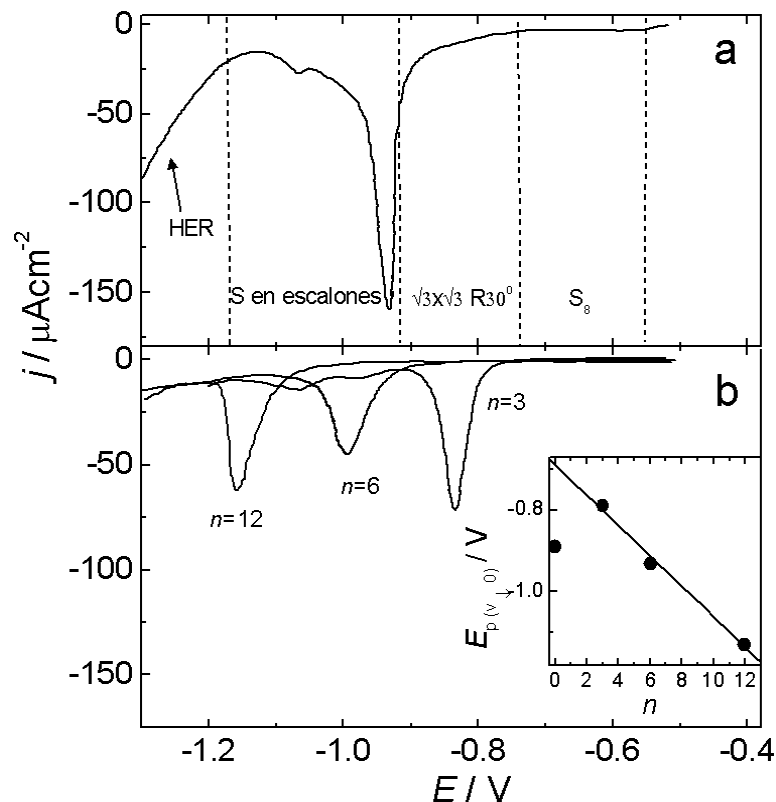


Figura 9.6: Voltamperogramas de desorción reductiva de diferentes monocapas sobre Au(111) registrados a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ en 0.1 M NaOH. (a) SAM de S, (b) SAM de tioles: propanotiol ($n = 3$), hexanotiol ($n = 6$) y dodecanotiol ($n = 12$). La gráfica adjunta la dependencia de $E_{p(v \rightarrow 0)}$ con n .

Las SAMs de dodecanotiol sobre Au(111) permiten obtener imágenes STM a una escala de $50 \times 50 \text{ nm}^2$, en el rango de potencial $-0.5 \text{ V} > E > -1.0 \text{ V}$, que muestran dominios ordenados de la superred $c(4 \times 2)$ (Figura 9.7(a1)). A mayor resolución, sobre la superficie de Au(111) se pueden observar dominios con la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Figura 9.7(a2)). En esta red, las moléculas de tiol están colocadas en posiciones sobre la superficie de Au(111) con una distancia entre vecinos más próximos, d , igual a 0.5 nm. Los cálculos teóricos realizados al respecto muestran que la energía de adsorción para las moléculas de tiol es mayor en los huecos hcp o fcc y depende del ángulo Au-S-C [9.13]. Estudios recientes realizados mediante la técnica de ondas *standing* de rayos X (XSW) para la adsorción de tiol sobre Cu(111) revelan una ocupación equivalente de las posiciones hcp y fcc de hueco en la red [9.14]. Sin embargo, el origen de la superred de tiol $c(4 \times 2)$ no está demasiado clara. La diferencia de contraste en las imágenes STM de las moléculas de tiol adsorbidas ha sido asignada bien a la presencia de cadenas hidrocarbonadas con diferentes ángulos de inclinación [9.15] o al desplazamiento de una fila de moléculas de tiol desde el hueco o *hollow* que ocupa hasta la posición de puente o *bridge* más cercana [9.16]. Esto da lugar a filas alternativas de moléculas situadas en posiciones de hueco y de puente, produciendo diferentes contrastes en la imagen de STM [9.16].

Se observó en las imágenes STM la presencia de dos tipos diferentes de superredes $c(4 \times 2)$: la denominada zig-zag (Figura 9.7(a1)) y la rectangular (Figuras 9.7(b1) y 9.7(c1)). En ambos casos, las filas de puntos brillantes están separadas una distancia de aproximadamente 1 nm, pero la distancia entre los puntos brillantes más próximos en la fila es de 0.5 y 1.0 nm para las superredes de $c(4 \times 2)$ zig-zag y rectangular, respectivamente.

[9.13] K. M. Beardmore, J. D. Kress, A. R. Bishop, N. Grombech-Jensen, *Synth. Met.*, 84, 317 (1997).

[9.14] G. J. Jackson, D. P. Woodruff, R. G. Jones, N. K. Singh, A. S. Y. Chan, B. C. C. Cowie, V. Formoso, *Phys. Rev. Lett.*, 84, 119 (2000).

[9.15] D. Anselmetti, A. Baratoff, H. J. Guntherodt, E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, H. Kang, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Europhys. Lett.*, 27, 365 (1994).

[9.16] F. Terán, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, A. J. Arvía, *J. Chem. Phys.*, 109, 5703 (1998), 14, 7202 (1998).

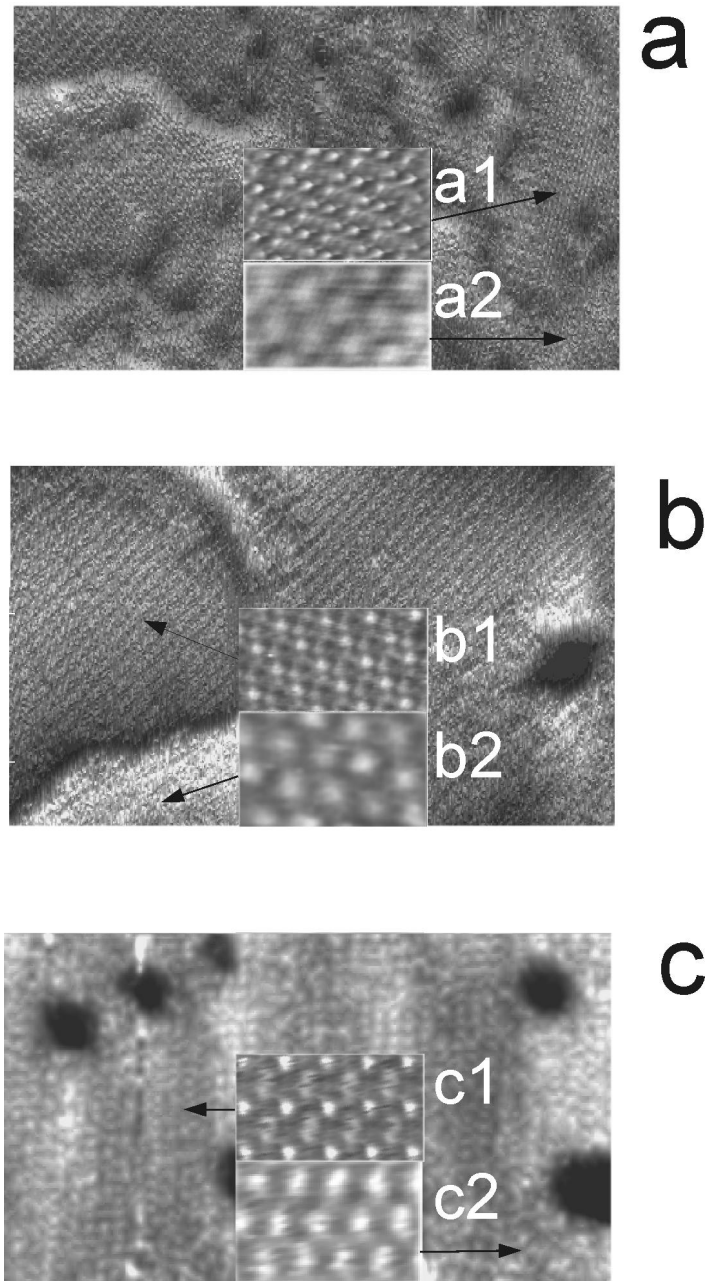
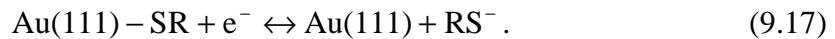


Figura 9.7: Imágenes STM *in situ* de SAMs de diferentes tioles sobre Au(111) en 0.1 M NaOH. (a) SAM de dodecanotiol ($47 \times 31 \text{ nm}^2$) con dominios ordenados de las redes: (a1) $c(4 \times 2)$ ($5.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$) y (a2) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($2.3 \times 1.3 \text{ nm}^2$) a $E = -1.0 \text{ V}$. (b) SAM de hexanotiol ($47 \times 31 \text{ nm}^2$) con dominios ordenados de las redes: (b1) $c(4 \times 2)$ rectangular ($5.6 \times 3.0 \text{ nm}^2$) y (b2) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($2.1 \times 1.2 \text{ nm}^2$) a $E = -0.85 \text{ V}$. (c) SAM de propanotiol ($40 \times 27 \text{ nm}^2$) con dominios ordenados de las redes: (c1) $c(4 \times 2)$ rectangular ($4.5 \times 2.5 \text{ nm}^2$) y (c2) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($2.1 \times 1.3 \text{ nm}^2$) a $E = -0.7 \text{ V}$.

Cuando E es barrido en la dirección negativa hasta -1.3 V (Figura 9.6(b)), las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ son eliminadas a un E_p de -1.15 V , es decir, a 0.23 V más negativos que el S (Figura 9.6(a)). Las imágenes STM tomadas inmediatamente después de la desorción

revelan la formación de agregados de tiol de tamaño nanométrico similares a los observados en la referencia [9.17]. Estos agregados se originan como consecuencia de la baja solubilidad de los tioles en medios acuosos. La densidad de carga implicada en el proceso de electrodesorción es de $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, es decir, la mitad de la correspondiente a la desorción del S, lo que indica que el proceso de desorción tiene lugar mediante una transferencia electrónica de un solo electrón. Por tanto, este proceso puede representarse mediante la siguiente reacción [9.18] (Figura 9.8(a)):



Los cronoamperogramas registrados en el rango de potencial correspondiente a la electrodesorción de dodecanotiol (Figura 9.8(b)) son similares a los descritos para la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ de S.

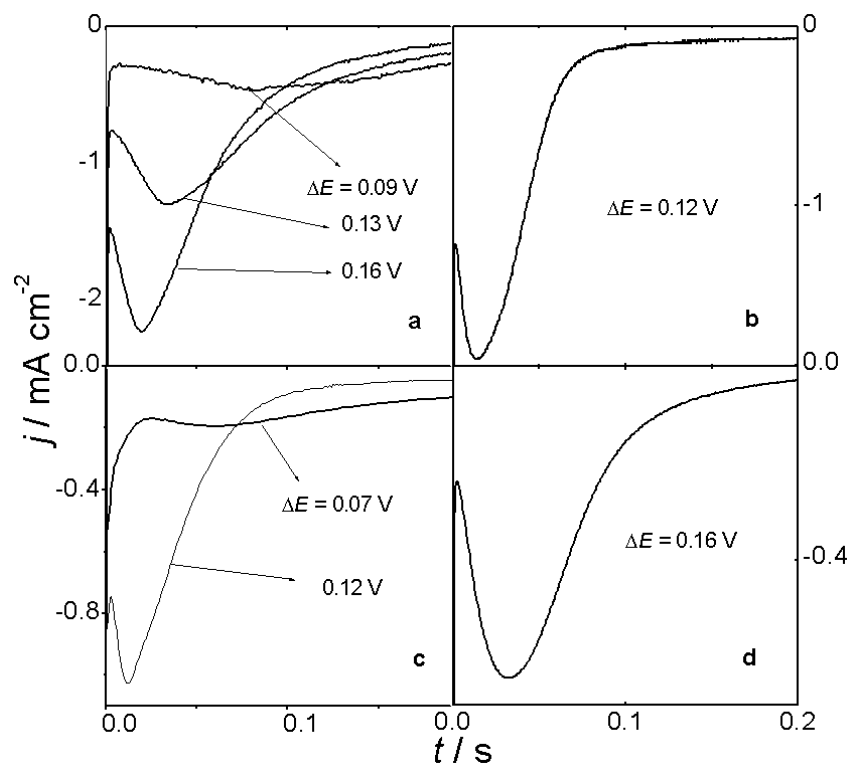


Figura 9.8: Cronoamperograma de la desorción reductiva de diferentes SAMs sobre Au(111): (a) S, (b) dodecanotiol, (c) hexanotiol y (d) propanotiol. El salto de potencial (ΔE) se indica en cada cronoamperograma. Los valores de E_i fueron de -1.05 , -0.92 , -0.7 y -0.85 V para dodecanotiol, hexanotiol, propanotiol y S respectivamente.

[9.17] D. Hobarra, K. Miyake, S. Imabayashi, K. Niki, T. Kakiuchi, *Langmuir*, 14, 3590 (1998).

[9.18] D. F. Yang, H. Al-Maznai, M. Morin, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1158 (1997); H. Hagenstrom, M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *Langmuir*, 15, 2435 (1999).

La desorción de SAMs de hexanotiol sobre Au(111) tiene lugar a un E_p de -0.99 V (Figura 9.6(b)). También las imágenes STM muestran dominios ordenados de redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ para el hexanotiol (Figuras 9.7(b2) y 9.7(b1)). Y de la misma manera, las SAMs de propanotiol sobre Au(111) muestran imágenes STM con redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ (Figura 9.7(c2) y 9.7(c1)), las cuales se desorben a un E_p de -0.82 V (Figura 9.6(b)). En ambos casos, tras la desorción se observan mediante STM *in situ* agregados de tiol de tamaño nanométrico sobre la superficie de Au(111). Y de nuevo, los cronoamperogramas de la electrodesorción del hexanotiol y propanotiol son similares a los descritos previamente para el S. Pero desgraciadamente, el tiempo necesario para la desorción de las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ es demasiado pequeño para poder seguir el proceso en tiempo real mediante STM *in situ*.

9.4.2 Electrodesorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de Tioles: Simulación Monte Carlo

El análisis de los picos de desorción voltamétricos para el S y los tioles revela que a medida que la velocidad de barrido se hace más pequeña, E_p se desplaza en la dirección positiva con una pendiente de 0.04 V/década, como se espera encontrar para un proceso en el que están implicados procesos de nucleación y crecimiento [9.10]. El potencial de pico a velocidad cero, $E_{p(v \rightarrow 0)}$, muestra una dependencia lineal con el número de átomos de C en la molécula, n , para los tres tioles estudiados con una pendiente de aproximadamente 0.035 V mol⁻¹ / átomo de C. Este valor se aproxima al que se ha encontrado para la desorción de tioles sobre Ag(111) (0.04 V mol⁻¹ / átomo de C) [9.19] y Au(111) (0.025 V mol⁻¹ / átomo de C) [9.20]. Las escasas diferencias en el valor de la pendiente pueden ser debidos a los diferentes tiempos de adsorción en la preparación de las SAMs, velocidades de barrido, o composición de la disolución electrolítica en la que se produce la electrodesorción. Merece la pena señalar que para $n = 0$ el E_p correspondería con -0.69 V, lo cual refleja la energía de enlace S-Au en un medio sin ninguna interacción lateral.

[9.19] D. W. Hatchett, R. H. Uibel, K. J. Stevenson, J. M. Harris, H. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1062 (1998).

[9.20] C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, 310, 335 (1991); M. Walczak, C. A. Alves, B. D. Lamp, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, 396, 103 (1995).

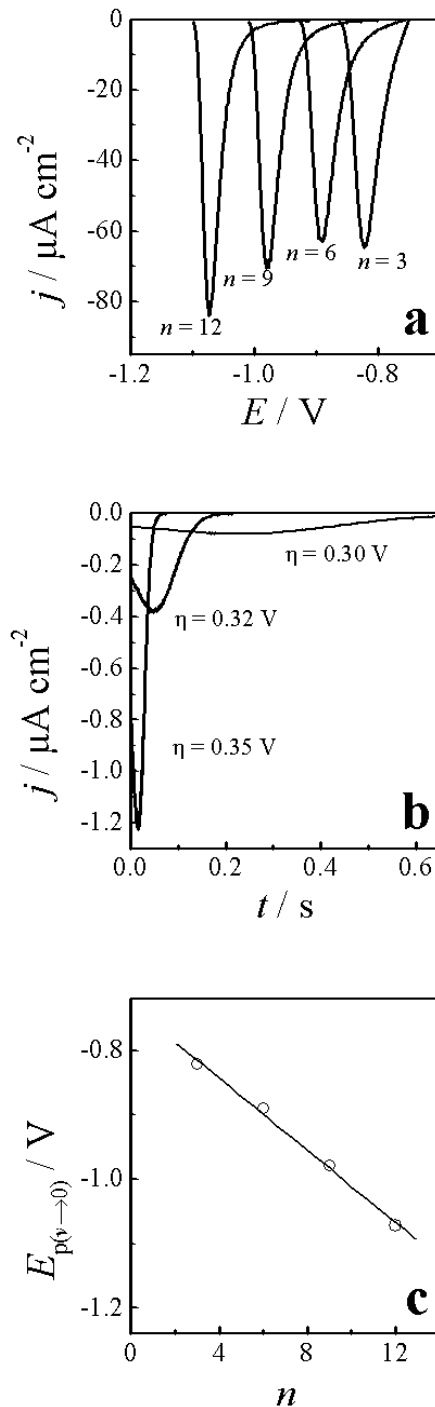


Figura 9.9: Resultados obtenidos a partir de la simulación Monte Carlo descrita en el texto. (a) Voltamperogramas registrados a $\nu = 5 \cdot 10^{-2} \text{ V s}^{-1}$ de la desorción reductiva de diferentes SAMs de tioles. (b) cronoamperogramas de electrodesorción. (c) $E_{p(v \rightarrow 0)}$ vs. n . La línea recta presenta una pendiente de $0.035 \text{ V} / \text{átomo de C}$.

Los resultados muestran que el paso determinante de velocidad de la desorción reductiva de tioles correspondiente a las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ sobre Au(111) implica la nucleación y crecimiento de huecos. También la reacción tiene lugar mediante la desorción

de las moléculas tiol situadas en los límites de los huecos de la red, lo cual produce un aumento del área de huecos con el tiempo, generando así un máximo en los cronoamperogramas [9.7].

Debemos indicar que el papel jugado por los defectos en la red, en la electrodesorción de tioles ya ha sido encontrado por otros autores [9.2, 9.17, 9.20, 9.21]. Por tanto, la velocidad de desorción de las moléculas de tiol desde las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ debe implicar una barrera de energía resultante de las siguientes contribuciones: interacciones adsorbato-sustrato (E_{A-S}), interacciones adsorbato-adsorbato (E_{A-A}), energía correspondiente a las fuerzas hidrofóbicas entre las cadenas hidrocarbonadas y las moléculas de agua (E_H), y energía debida a la adsorción de moléculas de agua sobre el sustrato de Au a medida que los huecos crecen (E_{S-W}). E_{A-S} y E_{S-W} no dependen de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Por tanto, el desplazamiento de E_p con n debería reflejar principalmente E_{A-A} y E_H , y su aumento de ambas contribuciones va a impedir la desorción. Con objeto de entender en mejor medida el papel jugado por las diferentes contribuciones, se han desarrollado simulaciones Monte Carlo para la desorción de tioles desde una red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sobre Au(111). El procedimiento de simulación ya ha sido descrito en la sección 9.3.3, siendo en este caso $z = 1$ y $E_o = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ / átomo de C. El valor de E_o incluye las contribuciones E_{A-A} y E_H .

Si comparamos los voltamperogramas (Figura 9.9(a)) y cronoamperogramas (Figura 9.9(b)) simulados con los experimentales (Figuras 9.6 y 9.8) podemos observar una gran coincidencia. El valor de E_o utilizado es del mismo orden de magnitud que la energía correspondiente a las fuerzas hidrofóbicas ($\approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ / átomo de C) [9.12] y de van der Waals ($\approx 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ / átomo de C) [9.22] para los tioles. Sin embargo, este modelo no recoge la difusión en la disolución de las moléculas de tiol desorbidas o la formación de aglomerados de tiol sobre el electrodo, ni siquiera para los tioles de cadena larga que presentan una baja solubilidad. La difusión de las moléculas de tiol desde la superficie del electrodo hacia la disolución podría constituir la etapa determinante de velocidad a altos potenciales, lo cual ya ha sido sugerido [9.2]. A pesar de no considerar este hecho, el modelo reproduce en buena medida los voltamperogramas y los cronoamperogramas de la electrodesorción del tiol a partir de las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$. Además, en el rango de potencial de las medidas,

[9.21] D. F. Yang, C. P. Wilde, M. Morin, *Langmuir*, 12, 6570 (1996).

[9.22] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 558 (1990).

no se observó en los cronoamperogramas una caída de j con $t^{-1/2}$, tal y como se espera para un proceso controlado por difusión.

En cuanto al significado de $E_{p(v \rightarrow 0)}$ para $n = 0$ (Figura 9.6(b)), su valor debería corresponder a la barrera de energía para desorber los átomos de S desde las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ sin interacciones laterales con las cadenas hidrocarbonadas. Sin embargo, los datos experimentales para el S muestran que la desorción tiene lugar a un E_p aproximadamente 0.2 V más negativo que el $E_{p(v \rightarrow 0)}$ para $n = 0$. Esto podría ser interpretado mediante la ausencia de la red $c(4 \times 2)$ para el caso de las SAMs de S, a diferencia del caso de tioles, lo cual haría que la desorción fuera más fácil. De hecho, se ha sugerido que la estructura $c(4 \times 2)$ implica una disposición alternada de tioles en posiciones de hueco y de puente [9.16]. Sin embargo, la diferencia de energía para la adsorción de tiol entre estas dos posiciones es de aproximadamente 4 kJ mol^{-1} [9.13], valor demasiado pequeño para explicar un desplazamiento de 0.2 V, ya que para $z = 1$ es de aproximadamente 19 kJ mol^{-1} . Esto indica que el estado químico del S en las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ de tiol es diferente, es decir, el enlace S-Au en la monocapa de S es más fuerte que el enlace S-Au en el caso de los tioles. De hecho, las medidas realizadas de XPS para las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S sobre Au(111) muestran un pico de S $2p_{3/2}$ a 161.3 eV, mientras que para el tiolato se obtiene un pico de S $2p_{3/2}$ a 162 eV [9.23], lo que revela el mayor carácter iónico del enlace S-Au en el S adsorbido. También se observa en algunos casos un pequeño pico de S $2p_{3/2}$ aproximadamente a 161 eV en el espectro XPS de los tioles adsorbidos sobre Au(111). El origen de este pico aún no se ha esclarecido, siendo materia de controversia [9.24, 9.25, 9.26]. Los resultados de este estudio, en relación al estado químico del S debido al S adsorbido y a los tioles sobre Au(111), son consistentes con la idea de que el pico a 161 eV está relacionado con la presencia de impurezas en las monocapas de tioles adsorbidos, lo cual ha sido sugerido recientemente [9.26]. Esta conclusión sobre el estado químico del S en la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de tiol y en la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S sobre Au(111) contrasta con lo observado para las

[9.23] D. Castner, K. Hinds, D. W. Grainger, *Langmuir*, 12, 5083 (1996).

[9.24] C. Zubragel, C. Deuper, F. Schneider, M. Neumann, M. Grunze, A. Schertel, C. Woll, *Chem. Phys. Lett.*, 238, 308 (1995).

[9.25] T. Ishida, M. Hara, I. Kojima, S. Tsuneda, N. Nishida, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir*, 14, 2092 (1998).

[9.26] C. J. Zhong, R. C. Brush, J. Andereg, M. D. Porter, *Langmuir*, 15, 518 (1999).

monocapas de S y tiol sobre Ag(111). En este caso, los datos de electrodesorción para la red $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R9.9^\circ$ de diferentes tioles desde Ag(111) dan lugar a un valor de $E_{p(v \rightarrow 0)}$ para $n = 0$ que está en concordancia con el valor de E_p obtenido para la electrodesorción de la red $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R9.9^\circ$ de S [9.27]. Esto sugiere que el estado químico de los átomos de S tanto en las SAMs de S como de tiol sobre Ag(111) es similar. Además, la valencia de electroadsorción [9.28] y los datos de XPS [9.29] indican que el enlace S-Ag en las monocapas de tiol tiene un carácter más iónico que el enlace S-Au en los tioles adsorbidos sobre Au.

Finalmente, de este estudio se deduce que el valor de $E_{p(v \rightarrow 0)}$ para $n = 0$ se sitúa en la región de potencial donde las especies S_8 son estables (Figura 9.6(a)). Por tanto, pensamos que el estado químico de los átomos de S en las monocapas de tioles debería ser similar a la de S en las estructuras superficiales de S_8 .

9.5 Electrodesorción de SAMs de Tioles Carboxilados

Una de las aplicaciones más interesantes que nos ofrecen las SAMs es el poder funcionalizar estas monocapas con determinados grupos químicos. Esto permite obtener estructuras ordenadas con unas propiedades químicas controladas, las cuales pueden ser utilizadas en el reconocimiento molecular [9.30], adsorción de proteínas [9.31], y como plantillas para la cristalización de sales inorgánicas [9.32]. Sin embargo, en todas estas aplicaciones potenciales la estabilidad de la SAM es un punto crucial.

La funcionalización de los grupos terminales de las moléculas de alcanotioles con grupos carboxílicos (COOH) y aminas (NH₂) permite el estudio de las interacciones moleculares existentes en SAMs cargadas negativamente. En disolución electrolítica, las

[9.27] O. Azzaroni, M. E. Vela, G. Andreasen, R. C. Salvarezza, en preparación.

[9.28] D. W. Hatchett, K. J. Stevenson, W. B. Lacy, J. M. Harris, H. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6596 (1997).

[9.29] F. Bensebaa, Y. Zhou, Y. Deslandes, E. Kruus, T. H. Ellis, *J. Electroanal. Chem.*, 405, L472 (1998).

[9.30] O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir*, 9, 884 (1993).

[9.31] S. Kidoaki, T. Matsuda, *Langmuir*, 15, 7639 (1999).

[9.32] J. Küther, R. Seshadri, G. Nelles, W. Assenmacher, H.-J. Butt, W. Mader, W. Tremel, *Chem.Mater.*, 11, 1317 (1999).

interacciones entre estos grupos y los contraiones deben afectar al empaquetado, orden y estabilidad de las SAMs [9.33]. Las monocapas de alcanotioles con grupos carboxilato terminales sobre electrodos de Au muestran una sensibilidad y selectividad considerable que puede ser controlada mediante la variación del pH del medio y la composición electrolítica [9.34,9.35]. Recientemente se ha publicado que los voltamperogramas de desorción de las SAMs de tioles con grupos carboxilatos terminales se desplazan a potenciales más positivos que los correspondientes alcanotioles [9.36]. Estos resultados sugieren que las interacciones repulsivas entre los grupos cargados negativamente confieren a la SAM menor estabilidad. Sin embargo, este efecto debería ser compensado parcialmente por los contraiones en el electrolito. De hecho, un estudio de reflectividad de rayos X revela la formación de capas de contraiones de Ca^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} sobre las SAMs funcionalizadas con grupos carboxilato a $\text{pH} > 8$ [9.33]. El papel de los contraiones en las interfases cargadas es determinante en varios procesos de considerable interés, tales como suspensión de coloides, biomineralización y transporte iónico a través de biomembranas. La importancia del ambiente iónico en las propiedades de las SAMs ha sido mostrada en publicaciones recientes empleando diferentes técnicas, tales como las de salto de temperatura inducido por láser [9.37] y microbalanza de cristal de cuarzo [9.38]. Sin embargo, para comparar los parámetros cinéticos y energéticos obtenidos a partir de los voltamperogramas de diferentes tioles es conveniente asegurar que se trata de estructuras bidimensionales comparables. En muchos casos se supone que los alcanotioles funcionalizados con grupos COOH forman redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ sobre Au(111) similares a las encontradas para los alcanotioles correspondientes, sin aportar ninguna prueba experimental, salvo en ciertos casos [9.33]. De hecho, se conoce que las SAMs de alcanotioles consisten en dominios con diferentes estructuras superficiales a medida que el

[9.33] J. Lin, K.S. Liang, G. Scoles, A. Ulman, *Langmuir*, 11, 4418 (1995).

[9.34] Q. Cheng, A. Brajter-Toth, *Anal. Chem.* 67, 2767 (1995).

[9.35] Q. Cheng, A. Brajter-Toth, *Anal. Chem.* 68, 4180 (1996).

[9.36] S. Imabayashi, M. Iida, D. Hobara, Z. Q. Feng, K. Niki, T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.*, 428, 33 (1997).

[9.37] J. F. Smalley, K. Chalfant, S. W. Feldberg, T. M. Nahir, E. F. Bowden, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1676 (1999).

[9.38] M. Sastry, V. Patil, K. S. Mayya, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1167 (1997).

recubrimiento superficial varía hasta formar la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y su superred $c(4 \times 2)$ [9.16].

En la siguiente sección compararemos las estructuras superficiales y los datos electroquímicos de las SAMs de alcanotioles ya tratados con la de los alcanotioles funcionalizados con un grupo carboxilato terminal sobre Au(111) empleando diferentes electrolitos.

9.5.1 Resultados

Las SAMs sobre Au(111) se prepararon por inmersión durante 24 horas en disolución etanólica de 0.5 mM de ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA) y en disolución acuosa de 0.5 mM de ácido mercaptopropiónico (MPA).

Las imágenes STM de la superficie metálica recubierta de SAMs de MUA y MPA muestran, al igual que ocurre con los alcanotioles, dominios ordenados constituidos por filas separadas una distancia de aproximadamente 1.0 nm (Figura 9.10). Estas filas corresponden a redes rectangulares de $c(4 \times 2)$ y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. También, tanto los alcanotioles como los alcanotioles sustituidos con grupos COO^- , muestran huecos en la red característicos de profundidad monoatómica (regiones oscuras), dichos huecos son inducidos por la adsorción de tiol. Por tanto, los resultados muestran que ambos tioles exhiben estructuras superficiales similares.

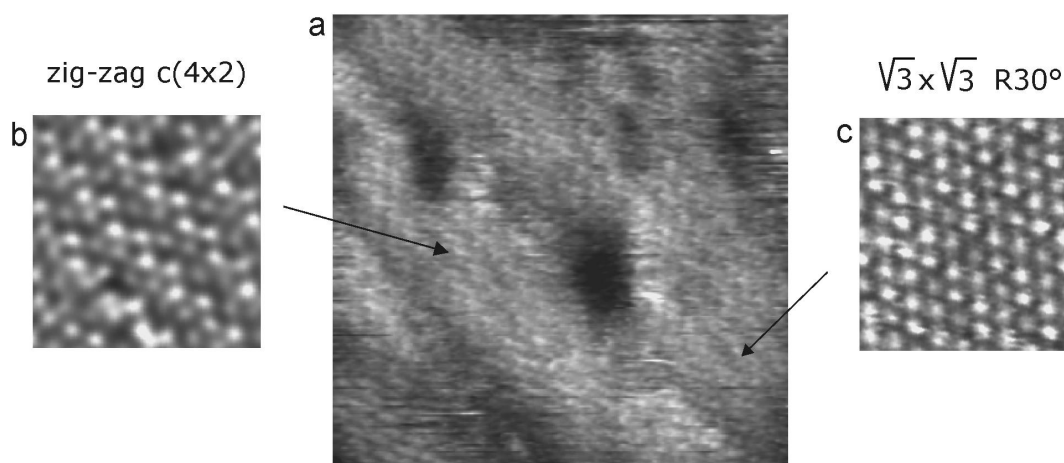


Figura 9.10: Imágenes STM de SAMs de MUA sobre Au(111). (a) $18 \times 18 \text{ nm}^2$. (b) Red $c(4 \times 2)$ en zig-zag ($4 \times 4 \text{ nm}^2$). (c) Red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($4 \times 4 \text{ nm}^2$).

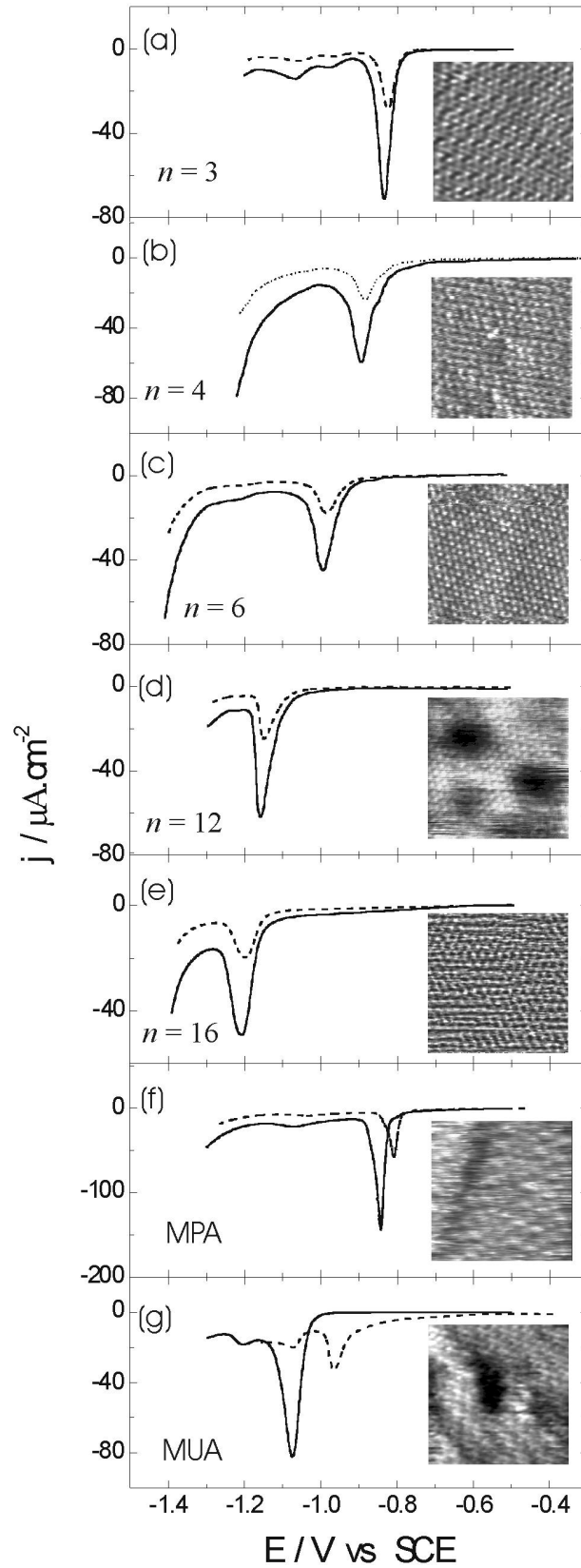


Figura 9.11: Voltamperogramas de desorción de diferentes SAMs de alcanotioles en 0.1 M NaOH. (a) propanotiol, (b) butanotiol, (c) hexanotiol, (d) dodecanotiol, (e) hexadecanotiol, (f) MPA, (g) MUA. $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$ (línea discontinua), $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ (línea continua). Las imágenes STM ($8 \times 8 \text{ nm}^2$) muestran dominios $c(4 \times 2)$ y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Los voltamperogramas de desorción de MUA y MPA registrados en 0.1 M NaOH a $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ muestran que los valores de q están próximos a los de los correspondientes alcanotioles: undecanotiol y propanotiol. Sin embargo, como ya ha sido indicado [9.33], E_p se desplaza en la dirección positiva unos 50 mV, lo que sugiere un descenso en la estabilidad de las SAMs. La presencia de grupos cargados negativamente, al final de las cadenas hidrocarbonadas, produce una desestabilización como consecuencia de las fuerzas repulsivas que actúan en la capa [9.39].

En la Figura 9.11 se comparan los voltamperogramas de desorción de todos los alcanotioles estudiados a una velocidad de barrido, $\nu = 20$ y 50 mV s^{-1} . Si bien para los alcanotioles no funcionalizados registrados a $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, los valores de E_p se desplazan ligeramente en el sentido catódico en relación a los valores observados a $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, en el caso de los alcanotioles funcionalizados con grupos carboxilatos se desplazan más de 50 mV en el sentido negativo del potencial (Figura 9.11). Esta diferencia en la dependencia E_p vs. $\log \nu$ (Figura 9.12) está relacionada con una cinética de desorción lenta [9.10]. Además, en los cronoamperogramas de desorción de las SAMs de propanotiol y MPA desde la superficie de Au(111) (Figura 9.12) se observa un comportamiento diferente. Así, estos cronoamperogramas se registraron aplicando un salto de potencial entre -0.30 V y -0.95 V , estando situados los valores de E_p de los voltamperogramas a -0.79 y -0.83 V para MPA y propanotiol respectivamente. En los dos casos, los cronoamperogramas muestran máximos de corriente que indican que el proceso de disolución implica nucleación y crecimiento de huecos [9.1, 9.2, 9.40]. Pero debemos señalar que la completa desorción es más rápida para propanotiol que para MPA. Esto indica que la nucleación y crecimiento de huecos en las SAMs de los alcanotioles funcionalizados con COO^- es más lenta que para los correspondientes alcanotioles.

[9.39] K. Doblhofer, J. Figura, J. H. Fuhrhop, *Langmuir*, 8, 1811 (1992).

[9.40] M.E. Vela, H. Martín, C. Vericat, G. Andreassen, A. Hernández-Creus, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. B*, en prensa.

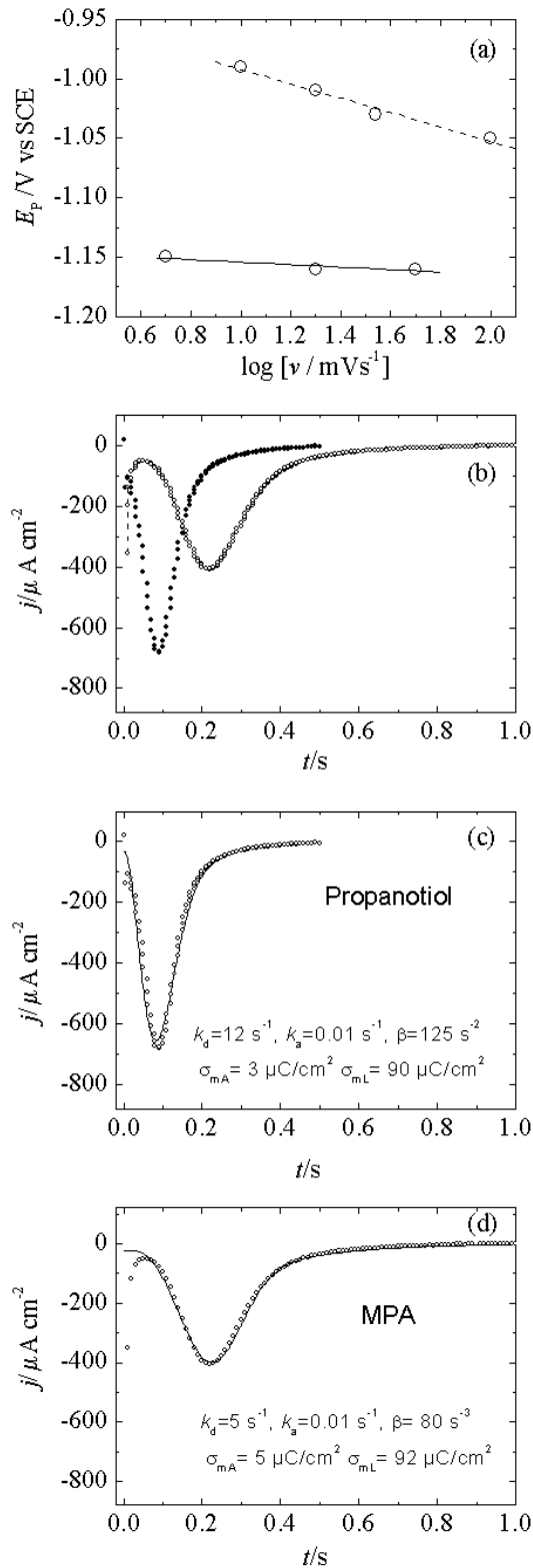


Figura 9.12: (a) Representación E_p vs. $\log v$ correspondientes a la desorción reductiva de SAMs de dodecanol (línea sólida) y MUA (línea discontinua) sobre Au(111) en 0.1 M NaOH. (b) Cronoamperogramas de desorción de propanotiol (●) y MPA (○) sobre Au(111) en 0.1 M NaOH. El salto de potencial fue -0.3 V a -0.95 V . (c) Valores experimentales (○) correspondientes al cronoamperograma de desorción para dodecanol (ver (b)) y valores calculados (—) utilizando el modelo descrito en 9.3.2. (d) Valores experimentales (○) correspondientes al cronoamperograma de desorción para MPA (ver (b)) y valores calculados (—) utilizando el modelo descrito en 9.3.2.

También se estudió la capacidad que poseen los iones Na^+ , K^+ y Ca^{2+} de compensar las interacciones repulsivas presentes en las SAMs debido a la presencia de grupos COO^- en diferentes electrolitos. Los voltamperogramas registrados para los diferentes alcanotioles en 0.1 M KOH no mostraron cambios significativos en los valores de E_p para los alcanotioles no funcionalizados con respecto a los obtenidos en 0.1 M NaOH (Figura 9.13(a)). Sin embargo, para el MPA se observó un desplazamiento, ΔE_p , de aproximadamente 0.13 V en el sentido anódico (Figura 9.13(b)), es decir, la estabilidad de esta SAM es menor en 0.1 M KOH que en 0.1 M NaOH. Pero de la misma manera que ocurre en 0.1 M NaOH, al aumentar la velocidad de barrido a 50 mV s^{-1} se produce una cancelación de este desplazamiento del valor de E_p (Figura 9.13(c)-(d)), esto se debe a la lenta cinética de desorción de los alcanotioles funcionalizados con COO^- .

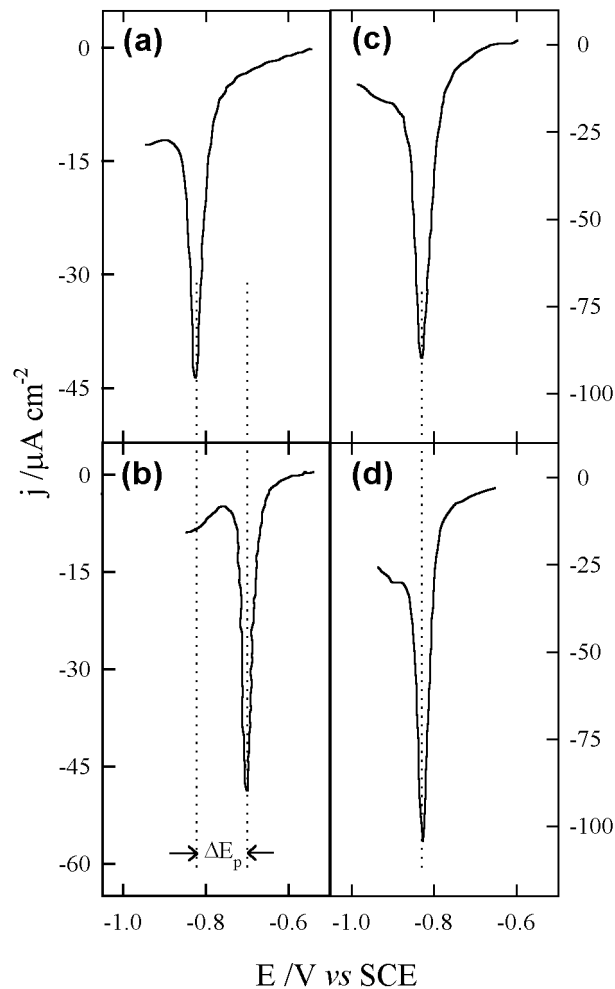


Figura 9.13: Voltamperogramas de desorción sobre Au(111) en 0.1 M KOH de (a) propanotiol a 20 mVs^{-1} , (b) MPA a 20 mVs^{-1} , (c) propanotiol a 50 mVs^{-1} y (d) MPA a 50 mVs^{-1} .

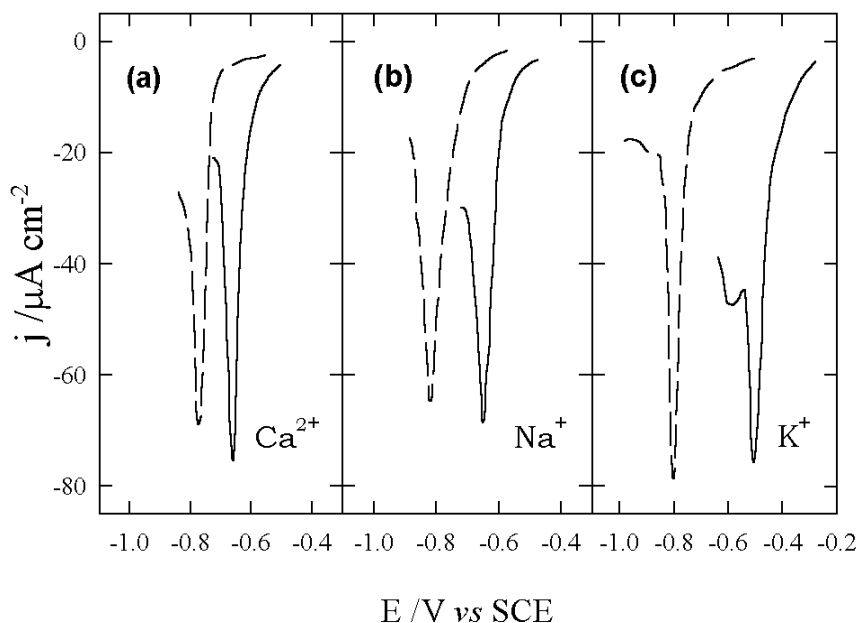


Figura 9.14: Voltamperogramas de desorción de las SAMs de MPA (línea continua) y propanotiol (línea discontinua) sobre Au(111) a $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ en diferentes disoluciones electrolíticas: (a) 0.1 M CaCl_2 , (b) 0.1 M NaCl , (c) 0.1 M KCl .

También se han comparado los voltamperogramas de las SAMs de propanotiol y MPA en 0.1 M NaCl , KCl , y CaCl_2 a $\text{pH}=7$ con el fin de aumentar la solubilidad de las sales de Ca^{2+} . En el caso del propanotiol en estos electrolitos, los valores de E_p no muestran una dependencia significativa ni con la naturaleza del catión ni con el pH , es decir, $\Delta E_p \rightarrow 0$. Sin embargo, para el caso del MPA los valores de E_p presentan una marcada dependencia con la naturaleza del catión y del pH . De hecho, las SAMs de tioles funcionalizados con grupos carboxilatos son más estables en electrolitos que contienen Na^+ y Ca^{2+} que los de K^+ (Figura 9.14).

Una manera de explicar los resultados experimentales consiste en considerar los diámetros de estos cationes, así los cationes Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 0.95 \text{ \AA}$) y Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99 \text{ \AA}$) son lo suficientemente pequeños como para acomodarse en la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de COO^- [9.33], mientras que el catión K^+ ($r_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ \AA}$) no puede conseguirlo, originando una configuración menos estable. Además el pH también afecta a los valores de E_p en los alcanotioles funcionalizados con grupos COO^- terminales. El análisis E_p vs. pH (Figura 9.15) muestra cómo a medida que el pH desciende, E_p se desplaza hacia potenciales más positivos, es decir, desestabilizando las SAMs. Este resultado es ciertamente significativo, dado que el número de grupos COO^- disminuye, de la misma manera que las fuerzas repulsivas en la monocapa, a

medida que el pH pasa de 13 a 7. Así, este cambio de pH implica un cambio en la relación $|\text{COO}^-|/|\text{COOH}|$ desde $2.5 \cdot 10^7$ a 25, considerando $\text{pK}_a \approx 5.6$ para MPA [9.41, 9.42]. Sin embargo, este descenso en la relación $|\text{COO}^-|/|\text{COOH}|$ produce una monocapa cargada negativamente no homogénea, en la que se acumula una capa de contraiones sobre la SAM. Estos resultados están en concordancia con los encontrados recientemente mediante medidas de AFM, los cuales muestran para iones alcalinos un considerable aumento de la concentración de ion metálico interfacial a valores de pH altos [9.43]. Aunque la fuerza repulsiva disminuye, la capacidad de los contraiones para compensar la repulsión se reduce considerablemente. Por tanto, el efecto global de un descenso de pH produce una reducción de la estabilidad de la SAM y por consiguiente un desplazamiento de E_p hacia potenciales positivos.

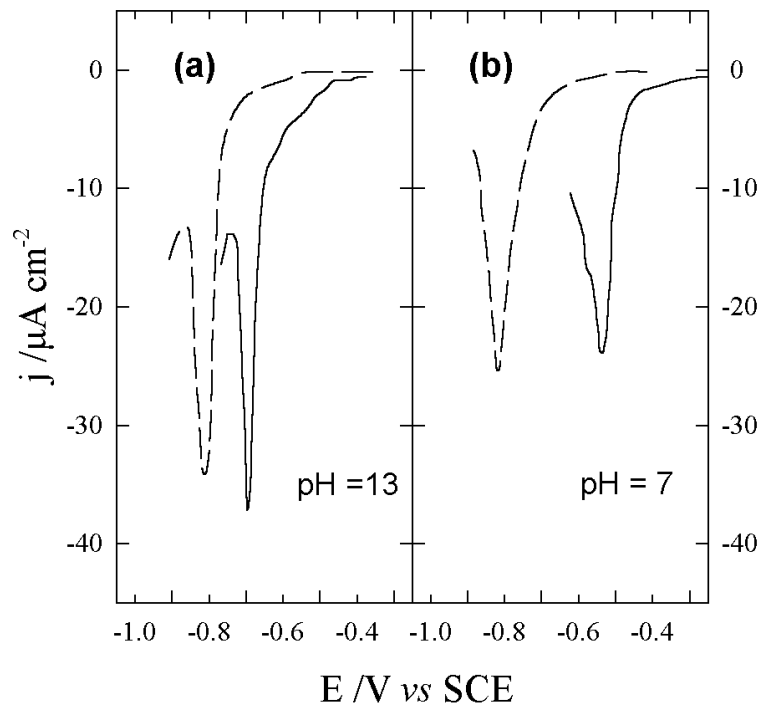


Figura 9.15: Voltamperogramas de desorción de las SAMs de MPA (línea continua) y propanotiol (línea discontinua) sobre Au(111) a $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ en disoluciones electrolíticas a diferente pH: (a) KOH, pH = 13, (b) KCl, pH = 7.

[9.41] J. Zhao, L. Luo, X. Yang, E. Wang, S. Dong, *Electroanalysis*, 11, 1108 (1999).

[9.42] K. Shimazu, T. Teranishi, K. Sugihara, K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 669 (1998).

[9.43] V. Klane, P. Mulvaney, *Langmuir*, 14, 3303 (1998).

9.5.2 Electrodesorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Tioles Carboxilados: Simulación Numérica

De la misma manera que en caso de las SAMs de S, se intentaron reproducir los cronoamperogramas de desorción de las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ de MUA y MPA, empleando los modelos de nucleación y crecimiento (instantánea y progresiva) [9.7], y también el modelo de adsorción de Frumkin [9.8]. Sin embargo, también se encontraron grandes desviaciones entre los resultados experimentales y los calculados. Los cronoamperogramas de los alcanotioles carboxilados también presentan como característica una lenta caída de la corriente. Por tanto, se optó por utilizar un modelo que contempla la existencia de dos fases que compiten durante la desorción de la SAM. Una primera fase diluida que responde a la isoterma de adsorción/desorción de Langmuir, y una segunda fase condensada que sigue una cinética de nucleación y crecimiento 2D bajo control por transferencia de carga. La fase condensada posee mayor orden y consiste en huecos que nuclean en los defectos de la SAM y crecen, mientras que la fase diluida está menos ordenada y se produce mediante desorción directa de moléculas de tiol. Este modelo y el procedimiento de ajuste es el mismo que se describió en la sección 9.3.2 detalladamente. Como ya se ha indicado, este modelo no sólo permite obtener un buen ajuste de los cronoamperogramas de desorción de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de S, sino también posibilita el ajuste de los cronoamperogramas de desorción de los alcanotioles y alcanotioles carboxilados. En el caso de los alcanotioles, el mejor ajuste se obtiene empleando el modelo que considera la nucleación instantánea (Figura 9.12(c)), mientras que en el caso de los alcanotioles carboxilados es necesario considerar la progresiva (Figura 9.12(d)), lo que implica sustituir en el modelo la ecuación (9.5) por:

$$\frac{dN}{dt} = N_o A, \quad (9.18)$$

siendo A la frecuencia de conversión en hueco, y $\mathbf{b} = \pi M^2 A N_o k^2 / 3 \mathbf{r}^2$ [9.7]. Además, el hecho de que la nucleación progresiva esté implicada en la electrodesorción de tioles carboxilados es consistente con los agudos picos voltamétricos de electrodesorción observados, así como con su mayor dependencia de ν en los valores de E_p que en el caso de los alcanotioles (9.20).

Considerando todo lo anterior, el proceso de electrodesorción reductiva de las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $c(4 \times 2)$ de alcanotioles y alcanotioles funcionalizados con grupos COO^- terminales desde Au(111) en disoluciones electrolíticas se puede interpretar considerando el

siguiente escenario. En el caso de los alcanotioles no funcionalizados, las interacciones que determinan el proceso son las interacciones adsorbato-sustrato (E_{A-S}), van der Waals (E_{vW}) y las fuerzas hidrofóbicas (E_H) que estabilizan las SAMs, mientras que la hidrofobicidad de la superficie de Au (E_W) contribuye a desestabilizar la SAM. Para eliminar una de las moléculas del borde de uno de los huecos que aparecen en la monocapa, se debe superar la barrera de energía $E = E_{A-S} + E_{vW} + E_H - E_W$. En el caso de los alcanotioles carboxilados, además de estas interacciones, también se debe considerar la repulsión debida a los grupos COO^- (E_R). Como mostraron nuestros resultados, la magnitud de E_R depende de la naturaleza del contraión y del pH. Por tanto, en este caso $E = E_{A-S} + E_{vW} + E_H - E_W - E_R$. Esto explica el desplazamiento de E_p de los alcanotioles carboxilados hacia potenciales más positivos cuando $\nu \rightarrow 0$. Sin embargo, la velocidad de nucleación (AN_o) es menor para el caso de los alcanotioles carboxilados que para los no funcionalizados. La presencia de la capa de COO^- y de cationes proporciona una red más rígida [9.44, 9.45] que hace más difícil el proceso de nucleación. De hecho, la bibliografía muestra que a altas concentraciones de iones Na^+ , del orden de 0.1 M, a $\text{pH} > 10$, aumenta el grado de orden en las SAMs como resultado de la unión de éstos con los grupos carboxilatos cargados negativamente [9.42].

[9.44] J. T. Yates, *Methods in Experimental Physics*, Eds. R. Park, M. Lagally, Academic Press: New York,; pp 425-464; Vol 22 (1985).

[9.45] T. Kakiuchi, M. Iida, S. Imabayashi, K. Niki, *Langmuir*, 16, 5397 (2000).

10 Conclusiones

La presente tesis doctoral es el resultado de la aplicación de la microscopía de efecto tunel, STM, a diversas interfases electrodo/disolución de gran interés tanto teórico como experimental, como son la electroformación de nanopartículas, el dealeado selectivo y la electroadsorción/desorción de monocapas autoensambladas. Los estudios experimentales han sido desarrollados en los laboratorios del Departamento de Química Física de esta Universidad, así como en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA, de La Plata (Argentina), entre los años 1996-2001. Del trabajo realizado, podemos destacar principalmente las siguientes conclusiones:

1. La utilización de técnicas electroquímicas convencionales y STM ofrece una visión extremadamente rica de los procesos de electrodeposición/disolución y electroadsorción/desorción que tienen lugar sobre la superficie de un electrodo.
2. La electrodeposición de Au sobre HOPG a partir de disoluciones ácidas, conteniendo iones cloruro, ha sido estudiada mediante técnicas electroquímicas y STM *ex situ*, y puede describirse mediante un modelo de nucleación progresiva y crecimiento tridimensional bajo control difusional. En la deposición se generan islas o núcleos de oro, los cuales están sometidos a un rápido proceso de relajación durante su propio crecimiento debido a la difusión superficial de los adátomos de oro.
3. La deposición de Au sobre HOPG a potenciales más catódicos que el potencial de carga cero del oro, da lugar a la formación de islas dendríticas de dimensión fractal 1.6, lo cual es consistente con la existencia de barreras energéticas de diferente valor para la difusión superficial a través de los escalones. En cambio, cuando los potenciales son más anódicos que el potencial de carga cero del oro, evolucionan islas de aspecto más redondeado y de dimensión fractal 1.2, lo cual está relacionado con un efecto de nivelación de las barreras para la difusión superficial debido a la adsorción de iones cloruro. A partir de la dependencia de la temperatura y el flujo en la densidad de islas, se ha estimado la barrera

de energía para la difusión superficial de adátomos de Au en aproximadamente 11 kcal / mol.

4. La altura de las barreras energéticas para la difusión superficial se puede modificar mediante la adsorción de diversas especies químicas. Así, la adición de ácido cítrico en el medio impide la formación de las ramas en las islas dendríticas, al mismo tiempo que promueve el crecimiento tridimensional, lo cual se debe a un aumento de las barreras energéticas. Por el contrario, la adición de un exceso de cloruro favorece el crecimiento de ramas y el crecimiento bidimensional, lo que corresponde a un descenso de las barreras energéticas para la difusión superficial.
5. El dealeado del β -latón en 0.5 M NaCl ha sido estudiado mediante técnicas electroquímicas y STM *in situ*. En el rango de potencial donde tiene lugar la electrodisolución de Zn y la formación de cavidades e islas de Cu, la evolución de la interfase exhibe dos regímenes de rugosidad diferentes. Durante la electrodisolución de unas pocas monocapas, el proceso tiene lugar de una forma uniforme, mientras que después de la disolución de las primeras monocapas, se produce la formación de picaduras. En el primero de los casos, el análisis de escalado dinámico muestra un régimen de rugosidad estable controlado por la difusión superficial. Mientras que en el segundo, el régimen de rugosidad exhibe una interfase inestable relacionada con el proceso de corrosión del material.
6. Se ha desarrollado un modelo de simulación Monte Carlo capaz de reproducir este proceso de dealeado del β -latón y los datos experimentales obtenidos. Este modelo confirma la validez de las ecuaciones estocásticas que incorporan una tensión superficial negativa como elemento controlador en el crecimiento de las cavidades.
7. Las monocapas auto-ensambladas de S, alcanotioles y alcanotioles carboxilados sobre Au(111) han sido caracterizadas mediante métodos electroquímicos y STM *in situ*. En el caso del S, la monocapa adquiere la estructura superficial $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, mientras que para el resto de compuestos organosulfurados coexiste la estructura superficial $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ con su superred $c(4 \times 2)$.

8. La electrodesorción de las monocapas auto-ensambladas de S, alcanotioles y alcanotioles carboxilados sobre Au(111) permite evaluar cómo contribuyen las interacciones existentes entre las cadenas hidrocarbonadas en la estabilidad de las diferentes monocapas, resultando aproximadamente 3 kJ mol^{-1} / unidad de CH_2 . El proceso de electrodesorción de estas monocapas tiene lugar mediante un mecanismo donde compite la desorción directa de las moléculas con la nucleación y crecimiento de huecos bajo control por transferencia de carga a lo largo de la monocapa.

9. La cinética de electrodesorción de las monocapas auto-ensambladas de alcanotioles con grupos carboxilatos terminales resulta más lenta que la correspondiente a la de alcanotioles no sustituidos, lo cual está relacionado con la introducción de fuerzas repulsivas en la monocapa por los grupos carboxilatos cargados negativamente. Estas fuerzas repulsivas pueden ser compensadas parcialmente por la adición de contraiones en el electrolito y por el pH del mismo.

10. Se han desarrollado asimismo diversos modelos matemáticos, tanto de simulación numérica, cómo de simulación Monte Carlo, para el estudio de la electroadsorción/desorción de monocapas auto-ensambladas de S, alcanotioles y alcanotioles carboxilados sobre Au(111). Estos modelos han permitido reproducir con una excelente aproximación los resultados experimentales obtenidos, a la vez que su interpretación en términos de procesos competitivos de adsorción/desorción de moléculas y nucleación de huecos, teniendo en cuenta las interacciones básicas que están presentes en la formación, estructura y estabilidad de estas monocapas.

Anexo 1 Simulación Monte Carlo

A1.1 Historia del Método Monte Carlo

Los métodos de simulación Monte Carlo (MC) fueron desarrollados por von Neumann, Ulam y Metropolis a finales de la Segunda Guerra Mundial cuando estudiaban la difusión de neutrones en diferentes materiales. El nombre de “Monte Carlo” fue dado por Metropolis en 1947 cuando lo empleó por primera vez en el título de un trabajo publicado en 1949 donde describía las primeras aplicaciones de esta técnica [A1.1].

Anteriormente, ya los matemáticos estadísticos habían empleado modelos de muestreo análogos a los MC para investigar determinados problemas. El estadístico inglés W. S. Gosset en 1908 estimó los coeficientes de correlación de su distribución t con ayuda de estudios de muestreo, y Lord Kelvin en 1901 estudió las colisiones elásticas de partículas con paredes haciendo uso de 5000 trayectorias aleatorias.

La contribución de von Neumann y Ulam en 1945 permitió resolver determinados problemas matemáticos complejos mediante experimentos de muestreo estocástico. Estos experimentos de muestreo, como veremos en este anexo, implican la generación de números aleatorios mediante la combinación de operaciones aritméticas y lógicas en un algoritmo. Sin duda, el increíble desarrollo en las últimas décadas de los ordenadores ha estimulado el avance de estos métodos. Así la llegada del ordenador MANIAC a Los Alamos en 1952 permitió a Metropolis el estudio de problemas de múltiples cuerpos [A1.2] y el desarrollo de los métodos Monte Carlo.

Dado que durante el desarrollo de esta tesis se han empleado los métodos MC, los cuales han sido fundamentales para poder entender determinados aspectos de los sistemas experimentales estudiados, en este anexo se ofrece una introducción a estos métodos. En ningún momento se pretende que este anexo sea una descripción exhaustiva de estos métodos,

[A1.1] N. Metropolis, S. Ulam, *J. Am. Stat. Ass.*, 44, 335-341 (1949).

[A1.2] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087-92 (1953).

ya que creemos que esto es innecesario en el contexto de esta tesis, a la vez que existen en la bibliografía textos que tratan estos métodos ampliamente [A1.3, A1.4, A1.5, A1.6].

A1.2 Método Monte Carlo

Como ya indicamos anteriormente, los métodos MC surgieron como una alternativa para el tratamiento de sistemas complejos, extendiéndose su aplicación a problemas de una amplia variedad. Pero todos estos métodos MC se caracterizan por la utilización de secuencias de números aleatorios en la resolución. A continuación recurriremos a un ejemplo clásico de método MC para ilustrar cómo opera esta técnica, la cual se ha convertido hoy en día en una de la más poderosa y más utilizada para el estudio de problemas complejos.

Consideremos un ejemplo de método MC que nos permite estimar el valor numérico de π . Tomemos la circunferencia centrada en el origen de radio unidad e inscrita en un cuadrado (Figura A1.1).

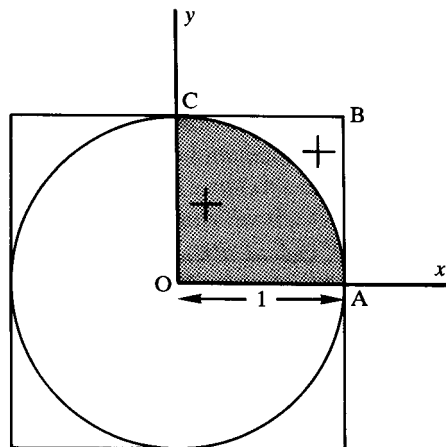


Figura A1.1: Circunferencia de radio 1 inscrita en un cuadrado.

Supongamos que sorteamos repetidas veces puntos en el cuadrado OABC. En cada sorteo se eligen dos números al azar independientes de una distribución uniforme en $[0,1]$. Estos números representan las coordenadas de los puntos elegidos aleatoriamente (en la

[A1.3] M. M. Woolfson, G. J. Pert, *An Introduction to Computer Simulation*, Oxford University Press (1999).

[A1.4] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press (1987).

[A1.5] K. Binder, D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer-Verlag (1997).

[A1.6] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag (1990).

Figura A1.1 se indica con una cruz dos de los puntos elegidos). A continuación se estima la distancia entre el punto sorteado y el origen. Si esta distancia es menor o igual a 1, el punto estará situado dentro de la región de la circunferencia. En caso contrario el punto estará fuera de la región circular OAC. Dado que los puntos deben estar distribuidos uniformemente en todo el cuadrado OABC, la probabilidad P de encontrar un punto dentro de la región circular será igual a la relación:

$$P = \frac{\text{Área de la región OAC}}{\text{Área del cuadrado OABC}} = \frac{\pi}{4}. \quad (\text{A1.1})$$

De esta manera, si contabilizamos la relación entre el número de sorteos situados dentro de la región circular y el número total de sorteos, dicha relación tiende a P , lo cual posibilita la evaluación de π . Este proceso se puede trasladar fácilmente a un programa de ordenador, lo que permite obtener experiencias con un elevado número de sorteos.

Es obvio que la precisión del resultado depende del número de sorteos, así en la Figura A1.2 se puede observar como después de 10^7 sorteos el valor estimado es 3.14173, el cual posee tres cifras decimales correctas. Para aproximar más el resultado al valor de π es necesario incrementar un orden de magnitud el número de sorteos.

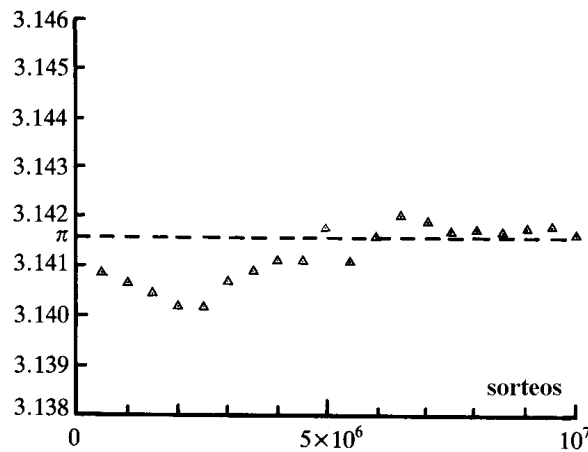


Figura A1.2: Cálculo de π mediante un método Monte Carlo.

A continuación se describirán las aplicaciones más significativas de estos métodos que podemos encontrar en la bibliografía.

A1.3 Integración Monte Carlo

Una de las posibles aplicaciones de los métodos MC es la integración numérica de una función matemática particular. El principio en el que se fundamenta este tipo de aplicaciones es simple. Si consideramos la función $f(x)$ definida en el rango $[a,b]$ (Figura A1.3), la integral numérica de la función en dicho rango después de n sorteos se aproxima al valor promedio de $f(x_i)$ multiplicado por el rango:

$$I = \int_a^b f(x)dx \approx \frac{b-a}{n} \sum_1^n f(x_i). \quad (A1.2)$$

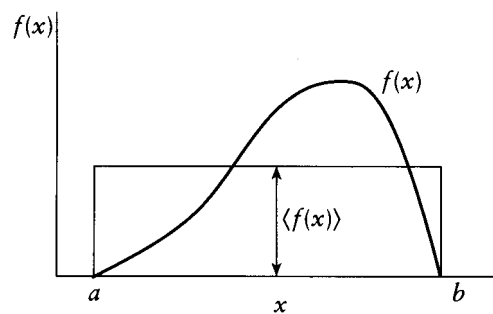


Figura A1.3: Cálculo de la integral de $f(x)$ mediante un método de integración Monte Carlo.

Para ilustrar este tipo de aplicaciones MC vamos a retomar el ejemplo de la sección anterior. La función de la circunferencia en el primer cuadrante es:

$$f(x) = \sqrt{1-x^2}, \quad (A1.3)$$

donde el rango de integración es $[0, 1]$. Por tanto, el valor numérico de la integral es:

$$I = \int_0^1 \sqrt{1-x^2} dx = \frac{\pi}{4}. \quad (A1.4)$$

Desde la perspectiva de los métodos MC, la integral se puede también estimar sorteando aleatoriamente posiciones x_i desde una distribución uniforme $[0,1]$ y evaluando la función $f(x)$ en el mismo rango:

$$I \approx \frac{1}{n} \sum_1^n \sqrt{1-x_i^2}. \quad (A1.5)$$

De esta manera se llega a obtener una estimación de π después de 10^7 sorteos igual a 3.14169.

La integración MC en una dimensión es sólo ilustrativa, ya que no puede competir con métodos numéricos de integración como la regla de Simpson (esta regla después de iterar 10^4

veces nos da una estimación de 3.141593). Sin embargo, esta técnica sí que es útil cuando se trata de integrales multidimensionales.

En el caso anterior, todos los puntos en los que la función es evaluada, son elegidos uniformemente. Tampoco en ningún momento se ha hecho referencia a la naturaleza de la función. Si la función tiene grandes variaciones, la incertidumbre de la estimación será grande. Si por el contrario, la función es uniforme la estimación será más precisa. En el caso de que la función tenga grandes variaciones es preferible actuar de la siguiente manera. En primer lugar debemos elegir una función de densidad de probabilidad $p(x)$ que se asemeje lo más posible a la función $f(x)$, tal que:

$$\int_a^b p(x)dx = 1 \quad , \quad p(x) > 0. \quad (\text{A1.6})$$

Después de la propia normalización, la integral se podrá evaluar según:

$$I = \int_a^b f(x)dx = \int_a^b \frac{f(x)}{p(x)} p(x)dx, \quad (\text{A1.7})$$

$$I \approx \frac{\sum_1^n f(x_i)p(x_i)}{\sum_1^n p(x_i)}. \quad (\text{A1.8})$$

A1.4 Método Metropolis

Una de las aplicaciones de los métodos MC más interesantes, desde nuestro punto de vista, consiste en la simulación de sistemas constituidos por un elevado número de partículas que se mueven al azar y que interactúan entre sí. La probabilidad de encontrar una disposición de partículas que poseen una energía total E es proporcional al factor $\exp(-E/kT)$, donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Si consideramos un sistema a T constante y permitimos que evolucione atendiendo a esta regla probabilística, éste tenderá a una configuración de partículas donde la energía sea mínima.

Este método fue desarrollado por Metropolis *et al.* [A1.3]. En dicho método la sucesión de configuraciones es generada mediante procesos de *cadena de Markov*, donde la nueva configuración a generar depende exclusivamente de la configuración actual. Así, el procedimiento llevado a cabo sigue las siguientes etapas:

1. Generación de una configuración inicial (esta puede ser una distribución uniforme), y se evalúa la energía E del sistema.
2. Selección al azar de una partícula. Para ello se emplea un generador de números aleatorios uniforme.
3. Movimiento al azar de la partícula seleccionada a una nueva posición permitida.
4. Cálculo de la nueva energía E' y del cambio $\Delta E = E' - E$ del sistema.
5. Si $\Delta E < 0$, lo cual implica que la energía del sistema ha sido reducida, la nueva disposición es aceptada y se prosigue en el paso 2.
6. Si $\Delta E > 0$, se calcula la cantidad $\exp(-\Delta E/kT)$, que estará entre 0 y 1. Se selecciona al azar un número p entre 0 y 1 mediante un generador de números aleatorios uniforme. Y se toma la siguiente decisión:
 - Si $p \leq \exp(-\Delta E/kT)$, la nueva configuración es aceptada.
 - Si $p > \exp(-\Delta E/kT)$, la nueva configuración es rechazada y se devuelve la partícula a la posición original.

Finalmente, se continúa el ciclo en el paso 2 y se busca una nueva configuración.

Este proceso descrito puede ser fácilmente adaptado a infinidad de sistemas, como por ejemplo en el estudio del comportamiento de líquidos, gases, interfases sólido-líquido, también en el estudio de procesos de crecimiento de superficies, el cual nos permite entender mejor la forma de crecimiento, etc. Una simulación de estos sistemas es posible mediante un algoritmo de ordenador (escrito en un lenguaje de alto nivel como FORTRAN o C) que reproduzca el proceso descrito anteriormente.

Anexo 2 Reconstrucción Superficial de Au

A2.1 Introducción

Es razonable pensar que los átomos situados en la superficie de un metal se encuentran sometidos a unas interacciones diferentes que a las que se someten los átomos situados en el seno del metal. Generalmente, dichas interacciones producen un reagrupamiento de los átomos superficiales con respecto a los situados en el seno del metal. Este reagrupamiento se puede manifestar como una pequeña variación en la longitud del enlace normal a la superficie, lo que provoca una contracción o alargamiento de las dos primeras capas superficiales de átomos, este efecto se conoce como *relajación superficial*. El reagrupamiento también puede suponer ruptura o formación de enlaces en los átomos de la superficie produciéndose un desplazamiento lateral de los propios átomos, en este caso se habla de *reconstrucción superficial*. También es posible que la superficie experimente cambios a gran escala como consecuencia de procesos de difusión superficial (por ejemplo, creación de escalones, rugosamiento de la superficie, facetado, etc.), a este efecto se le conoce como reformado o *reshaping superficial*.

Dada la importancia que pueden llegar a tener los fenómenos de reconstrucción superficial, especialmente en el caso de las superficies de Au, es conveniente al menos señalar cómo se obtienen o qué características presentan las reconstrucciones superficiales de Au de menor índice, es decir, de Au(100), Au(110) y Au(111) [A2.1].

A2.2 Reconstrucciones Superficiales de Au

La superficie Au(100) se reconstruye dando lugar a un empaquetamiento hexagonal (hex), tal y como se muestra en la Figura A2.1(a). Normalmente, la superficie no reconstruida se la denomina (1×1). La superficie Au(110) se reconstruye generalmente para dar la estructura (1×2), o también conocida como reconstrucción *missing-row*, donde las filas

[A2.1] A. S. Dakkouri, D. M. Kolb, *Reconstruction of Gold Surfaces, Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications*, Ed. Andrzej Wieckowski, Marcel Dekker (1999).

alternas de átomos superficiales son eliminadas, dando lugar a microfacetas 111 en la dirección 110 (Figura A2.1(b)). Incluso la superficie Au(111), a pesar de presentar un alto empaquetamiento, se reconstruye dando la estructura $(22 \times \sqrt{3})$, que consiste en una compresión de los átomos superficiales, en una de las tres direcciones 110, en aproximadamente 4.4%. Esto provoca que cada 23 átomos de la superficie ocupen el espacio ocupado por 22 átomos del seno del metal, lo cual origina en la superficie un patrón de líneas paralelas separadas una distancia de 6.3 nm.

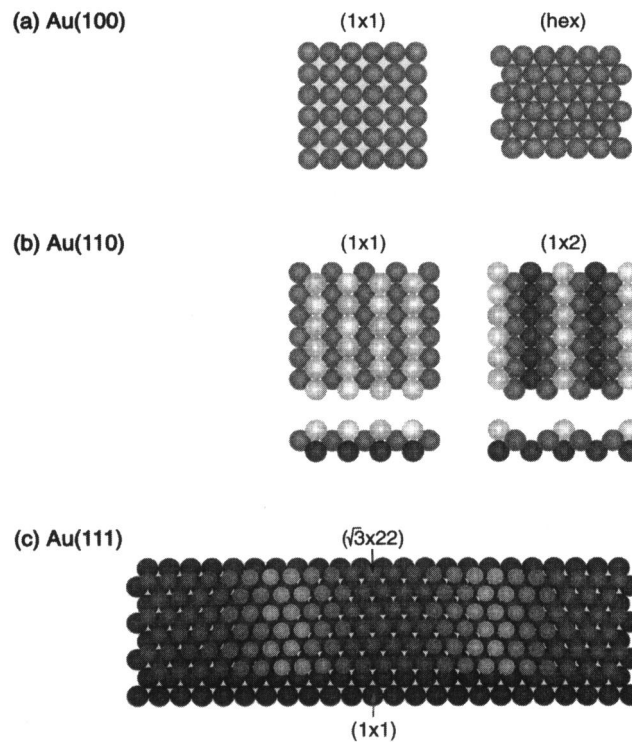


Figura A2.1: Superficies de Au no reconstruidas y reconstruidas.

A2.3 Preparación de las Reconstrucciones Superficiales de Au

Las superficies reconstruidas de Au indicadas con anterioridad se pueden obtener por diversas vías. Las superficies reconstruidas de mayor calidad se obtienen mediante *sputtering* y *annealing* sucesivos de la muestra situada en una cámara de ultra alto vacío. Sin embargo, se suele recurrir a métodos más simples como puede ser la preparación mediante *annealing* a la llama, tanto con llama de hidrógeno como haciendo uso de un mechero Bunsen. La reconstrucción obtenida mediante este método se la denomina reconstrucción inducida

térmicamente. También es posible la preparación de superficies reconstruidas mediante un procedimiento electroquímico. Este método consiste en aplicar a la superficie un potencial más negativo que el potencial de carga cero del metal. En este caso se habla de reconstrucción inducida por el potencial. Este último procedimiento produce una superficie reconstruida con un mayor desorden que en el caso de la reconstrucción inducida térmicamente. Debe tenerse en cuenta que la reconstrucción sobre la superficie se elimina rápidamente cuando en el medio hay átomos o moléculas que se adsorben sobre el metal. Esto se debe a que la adsorción es más favorable sobre una superficie más abierta (1×1) que sobre la superficie reconstruida. La diferencia de energía de adsorción sobre las diferentes estructuras es suficiente como para provocar la pérdida de reconstrucción.

A2.4 Caracterización de las Superficies Reconstruidas de Au

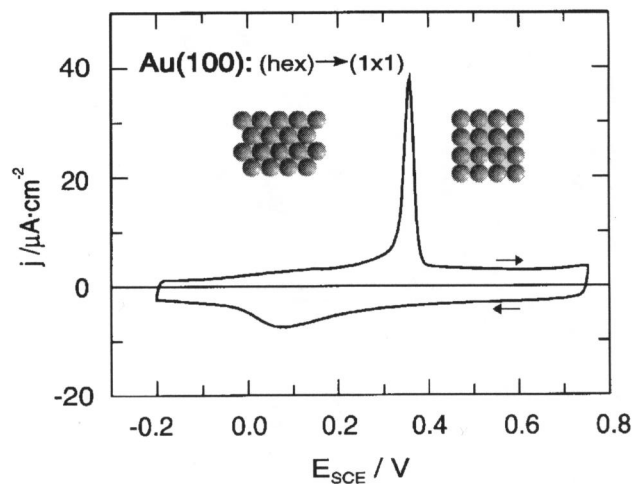


Figura A2.2: Voltamperograma cíclico de Au(100) en 0.1 M H_2SO_4 . El barrido se inicia a -0.2 V y $v = 50$ $mV s^{-1}$. Durante el barrido en la dirección anódica se produce el *lifting* de la reconstrucción.

Las superficies reconstruidas de Au han sido caracterizadas tanto mediante STM como por técnicas electroquímicas. En el caso de Au(100), la voltametría cíclica muestra de manera clara la transición $(hex) \rightarrow (1\times 1)$ con un pronunciado pico de corriente a $+0.36$ V vs. SCE (Figura A2.2). Al mismo tiempo, las medidas de STM muestran para el caso de Au(100)-(hex) una superficie ordenada (Figura A2.3(a)), transformándose en una superficie desordenada y completamente recubierta de islas monoatómicas, al superar el potencial de transición. La pérdida o *lifting* de la reconstrucción produce una superficie con un exceso del 24% de átomos, lo cual produce la aparición de las típicas islas monoatómicas de oro sobre la superficie (Figura A2.3(b)). Al desplazar

de nuevo el potencial hacia valores más catódicos, la superficie vuelve a adquirir en cierta medida el aspecto inicial, aunque la desaparición de las islas monoatómicas es mucho más lenta que su aparición (Figura A2.3(c)).

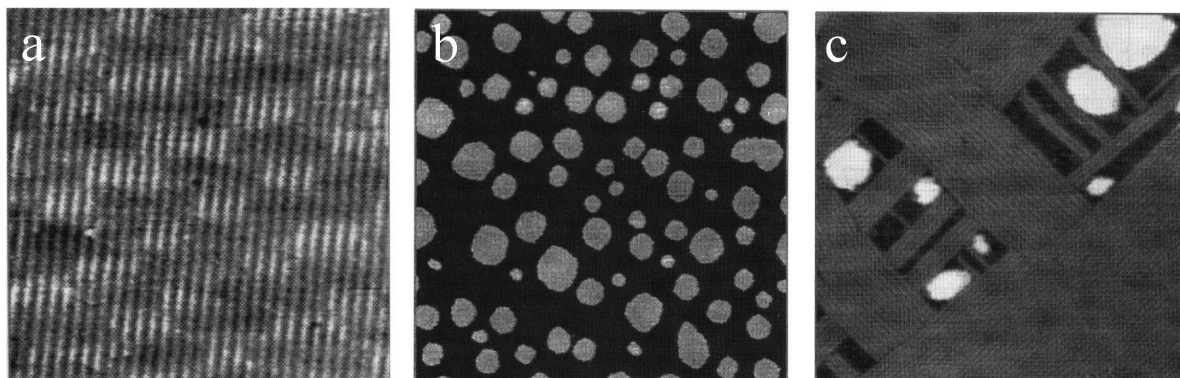


Figura A2.3: Imágenes STM *in situ* en 0.1 M H₂SO₄ de la reconstrucción superficial de Au(100). (a) Au(100)-(hex) (44×44 nm²) a $E = -0.24$ V vs. SCE. (b) *Lifting* de la reconstrucción (hex) (500×500 nm²). (c) Reconstrucción (hex) inducida por el potencial (92×92 nm²) a $E = -0.19$ V vs. SCE.

El caso de Au(110), a pesar del intenso trabajo experimental realizado, muestra de manera menos clara la transición $(1\times 2) \rightarrow (1\times 1)$. Los datos electroquímicos indican que a potenciales superiores a +0.05 V vs. SCE, la reconstrucción se pierde. Pero aún quedan muchas cuestiones al respecto por resolver.

Por último, el caso de Au(111) resulta ser más clarificador que el de Au(110). Dado que la transición $(22\times\sqrt{3}) \rightarrow (1\times 1)$ implica un efecto muy sutil (alargamiento de 4%) en la estructura de la superficie, resulta más difícil de seguir la transición mediante medidas electroquímicas que en el caso de Au(100). Sin embargo, gracias a las medidas de STM se ha podido establecer el rango de estabilidad de la superficie reconstruida. El voltamperograma cíclico de la superficie Au(111) reconstruida muestra en el barrido anódico un pico de corriente a $E = +0.32$ V vs. SCE que ha sido asignado a la transición $(22\times\sqrt{3}) \rightarrow (1\times 1)$ (Figura A2.4). A potenciales inferiores a +0.32 V vs. SCE, las imágenes STM muestran la reconstrucción $(22\times\sqrt{3})$, la cual es fácilmente identificable por sus líneas paralelas separadas una distancia de 6.3 nm (Figura A2.5(a)). Al aumentar el potencial hasta superar el valor de +0.32 V vs. SCE, como se ha señalado, tiene la transición $(22\times\sqrt{3}) \rightarrow (1\times 1)$, la cual tiene como consecuencia el *lifting* de la reconstrucción y la aparición de islas monoatómicas de Au. Dicha situación es reversible, aunque la reconstrucción recuperada por efecto del potencial resulta ser mucho más desordenada, presentando una estructura en zig-zag.

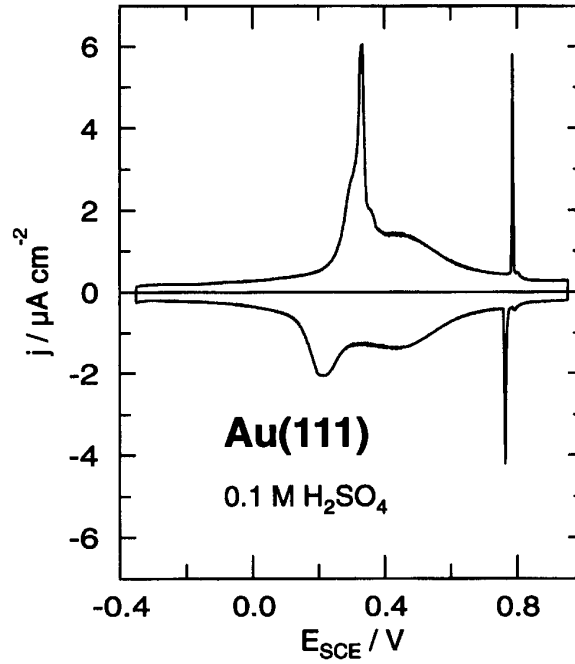


Figura A2.4: Voltamperograma cíclico de Au(111) en 0.1 M H₂SO₄, el inicio del barrido tiene lugar en el extremo más catódico a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

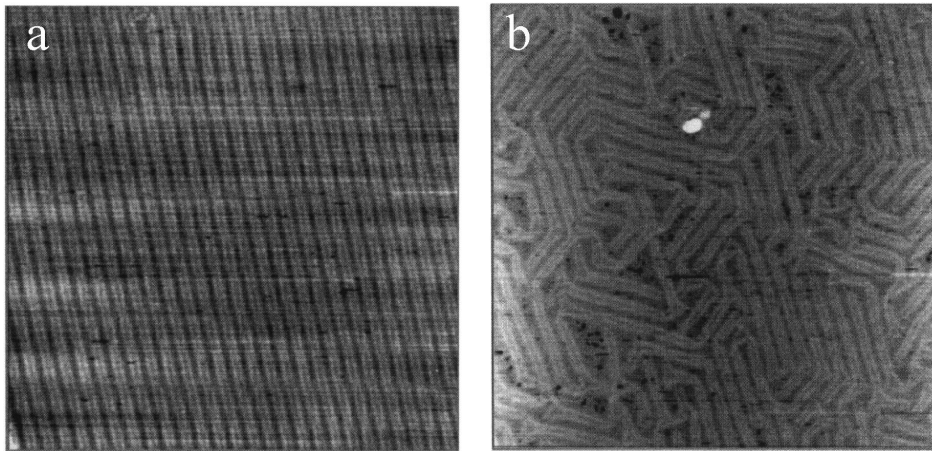


Figura A2.5: Imágenes STM *in situ* de la reconstrucción de Au(111)-(22×√3) (168×168 nm²) en 0.1 M H₂SO₄. (a) Reconstrucción inducida térmicamente a $E = -0.15 \text{ V vs. SCE}$. (b) Reconstrucción inducida por el potencial a $E = -0.15 \text{ V vs. SCE}$.

Anexo 3 Núcleos 1.0

A3.1 ¿Qué es Núcleos 1.0?

El Microscopio de Efecto Túnel (STM) se ha consolidado como una de las herramientas más interesantes a la hora del análisis superficial de una muestra. El STM integrado en un sistema informático y con el software adecuado, permite el análisis de infinidad de parámetros superficiales de la muestra, los cuales proporcionan una valiosa información. En muchas ocasiones, desgraciadamente, el software incluido en el sistema informático no proporciona todas las herramientas que nos harían falta para obtener de las imágenes STM la información requerida, o también puede suceder que esto suponga una tarea muy laboriosa. En estos casos hay que recurrir al desarrollo de rutinas específicas de análisis.

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, en repetidas ocasiones, nos hemos encontrado con la necesidad de determinar el número de núcleos metálicos existentes sobre una determinada área de superficie. Aunque a primera vista, esta operación parezca extremadamente simple, cuando el número de núcleos supera la decena se convierte en una tarea laboriosa, incluso llegando a ser fácil equivocarse. Con el objetivo de simplificar esta tarea, la cual ha tenido que ser realizada en numerosas ocasiones, surge el programa informático **Núcleos 1.0** ©. Este programa permite de una manera rápida y simple la determinación del número de núcleos alojados sobre la superficie de una muestra. Para ello, el programa visualiza la imagen STM a analizar y permite seleccionar todos aquellos núcleos a tener en cuenta. Una vez finalizado este proceso, el programa visualiza el número de núcleos seleccionados y la densidad de núcleos por unidad de superficie.

El programa Núcleos 1.0 permite exclusivamente el análisis de imágenes STM de *Digital NanoScope* y ha sido desarrollado en FORTRAN utilizando las librerías *ClearWin+* de *Salford*. La elaboración del programa se ha realizado sin ningún ánimo de lucro y con el firme objetivo de poder ser útil a otros usuarios de *NanoScope*.

A3.2 ¿Cómo utilizar Núcleos 1.0?

El manejo del programa Núcleos 1.0 es bastante directo y simple. Los pasos que debemos seguir a la hora de determinar la densidad de núcleos son los siguientes:

1. Seleccionar Abrir en el menú Fichero para importar la imagen STM a analizar.
2. La opción Parámetros del menú Fichero nos permite visualizar los valores numéricos de la imagen importada.
3. Mediante el cursor se seleccionan directamente mediante una cruz los núcleos presentes en la imagen (ver Figura A3.1).



Figura A3.1: Análisis realizado mediante el programa Núcleos 1.0.

4. En la parte derecha de la pantalla se muestra el número de núcleos seleccionados y la correspondiente densidad de núcleos.
5. El menú Cursor nos da la opción de personalizar el tamaño del cursor y su color.
6. Una vez finalizado el recuento de núcleos, podemos volver a iniciar de nuevo el análisis si se considera necesario, para ello debemos seleccionar Limpiar en el menú Fichero.
7. En el menú Ayuda se dan indicaciones de cómo utilizar el programa.
8. La opción Salir del menú Fichero nos permite finalizar el análisis.

A3.3 ¿Cómo obtener Núcleos 1.0?

El programa Núcleos 1.0 se distribuye libremente. Aquellas personas interesadas en obtenerlo deben dirigirse a la dirección de correo electrónico hmartin@ull.es, o a la página web <http://webpages.ull.es/users/hmartin/welcome.html>.

Anexo 4 Nomenclatura de Estructuras Superficiales

A4.1 Introducción

Generalmente, los átomos, iones o moléculas se adsorben sobre superficies monocristalinas mostrando un cierto orden, es decir, formando una estructura superficial bien definida. Cada una de estas estructuras superficiales existe sólo en un determinado rango de cubrimiento del adsorbato, llegándose a observar, en algunos casos, toda una serie de estructuras a medida que el cubrimiento aumenta.

Dado la gran cantidad de átomos, iones y moléculas que existen, y el número de superficies que hoy día podemos encontrar, es posible la formación de un elevado número de estructuras superficiales. Esto ha dado lugar, inevitablemente, a la aparición de una nomenclatura que puede describir unívocamente cada una de estas estructuras superficiales. En este anexo se describen las reglas básicas utilizadas a la hora de describir cualquier estructura superficial.

Principalmente existen dos notaciones para nombrar una estructura superficial determinada:

- Notación de Wood
- Notación matricial.

Pero antes de empezar a tratar cada una de estas notaciones debemos describir adecuadamente la estructura del sustrato.

A4.2 Celda Unidad de Superficie

Se denomina *celda unidad primitiva* a la periodicidad más simple que se repite en una estructura superficial ordenada, y que describe la disposición de todos los átomos, iones o moléculas superficiales por traslación de dicha celda unidad.

Consideremos las posibles caras superficiales de bajo índice de metales de estructura cúbica centrada en las caras o fcc:

A4.2.1 Cara (100)

Esta cara superficial tiene una simetría cuadrada, por tanto, no es de extrañar que la celda unidad sea un cuadrado. En la Figura A4.1 se muestran dos posibilidades de elegir la celda unidad de un número infinito de posibilidades; ambas tienen la misma simetría, tamaño y orientación, diferenciándose solamente en su posición u origen, lo que nos permite por simple traslación obtener a partir de una celda la otra. Sea cual sea la que elijamos, ésta debe garantizar que mediante traslaciones de dicha celda unidad sea posible generar la estructura superficial en su totalidad.

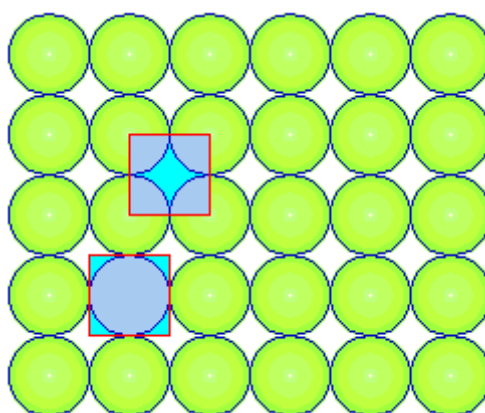


Figura A4.1: Posibles celdas unidad de la cara superficial (100).

Generalmente, se suele elegir como celda unidad aquella cuyas esquinas coinciden con los centros de los átomos.

Ahora debemos definir la forma de la celda unidad, su tamaño y su simetría. Esto se obtiene mediante dos vectores con un origen común, los cuales definen cada uno los lados de la celda unidad.

En el caso de la cara (100), Figura A4.2, los vectores utilizados para definir la celda unidad pueden ser a_1 y a_2 , siempre que tengan la misma longitud ($|a_1|=|a_2|$) y sean mutuamente perpendiculares. Por convenio, se nombran los vectores siguiendo un sentido antihorario, desde a_1 hasta a_2 . La longitud de los vectores a_1 y a_2 está directamente relacionada con el parámetro de celda del sustrato, a , siendo $|a_1| = |a_2| = a / \sqrt{2}$.

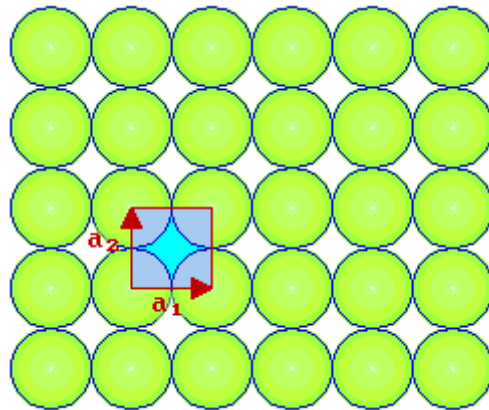


Figura A4.2: Vectores a_1 y a_2 de la celda unidad de la cara superficial (100).

A4.2.2 Cara (110)

En el caso de la cara (110), la celda unidad es rectangular, tal y como se muestra en la Figura A4.3.

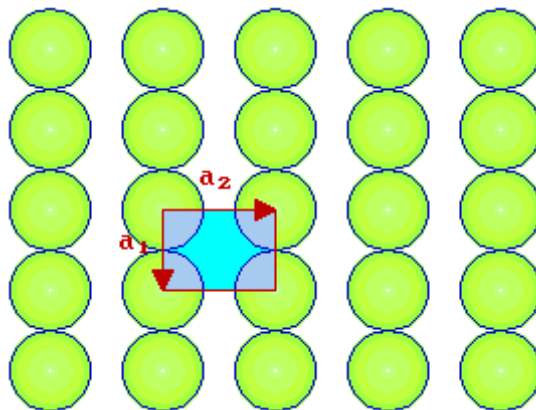


Figura A4.3: Vectores a_1 y a_2 de la celda unidad de la cara superficial (110).

Por convenio, se eligen los vectores de manera que el sentido antihorario coincida con el incremento de la longitud de los vectores ($|a_2| > |a_1|$).

A4.2.3 Cara (111)

Con la cara (111) nos encontramos de nuevo en la situación donde la longitud de los vectores que definen la celda unidad es la misma ($|a_1| = |a_2|$). Pero en este caso ambos vectores dejan de ser perpendiculares (Figura A4.4). De nuevo nos encontramos dos posibilidades para elegir la celda unidad, que el ángulo que forman los dos vectores sea menor de 90° o mayor de

90°. Por convenio se suele elegir esta última posibilidad, es decir, donde los vectores de la celda unidad forman un ángulo de 120°.

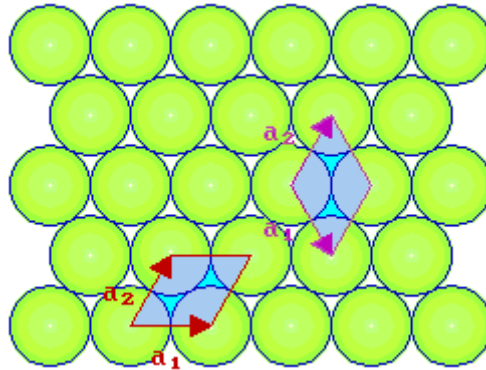


Figura A4.4: Vectores a_1 y a_2 de la celda unidad de la cara superficial (111).

A4.3 Estructuras Superficiales

En el caso de que existan especies adsorbidas ordenadas (átomos, iones o moléculas) sobre la superficie de un sustrato, podemos utilizar las mismas indicaciones utilizadas anteriormente para describir su estructura.

Generalmente, la celda unidad del adsorbato se define por dos vectores b_1 y b_2 , en analogía con los vectores de la celda unidad del sustrato. Para evitar cualquier ambigüedad, los vectores de la celda unidad del adsorbato se eligen según las siguientes reglas:

- b_2 debe ser elegido en sentido antihorario partiendo de b_1
- y si es posible, b_1 debe ser elegido paralelo a a_1 , y b_2 paralelo a a_2 .

Una vez establecidos los vectores de la celda unidad del sustrato y del adsorbato, es relativamente fácil obtener la notación la estructura superficial.

A4.3.1 Notación de Wood

La notación de Wood es la más utilizada por su sencillez para describir una estructura superficial. Sin embargo, esta notación sólo es útil si las celdas unidad del sustrato y del adsorbato tienen la misma simetría o similar, más concretamente, el ángulo entre b_1 y b_2 debe ser el mismo que entre a_1 y a_2 .

En esencia, la notación de Wood consiste en indicar la longitud de los dos vectores de la celda unidad del adsorbato, b_1 y b_2 , en términos de los vectores de la celda unidad del sustrato, a_1 y a_2 , respectivamente, lo que se expresa de la siguiente manera:

$$(|b_1| / |a_1| \times |b_2| / |a_2|),$$

por ejemplo, la estructura (2×2) indica que $|b_1| = 2|a_1|$ y $|b_2| = 2|a_2|$.

La Figura A4.5 muestra la estructura superficial (2×2) de un adsorbato enlazado sobre la parte superior o *top* de los átomos del sustrato con cara superficial (100) .

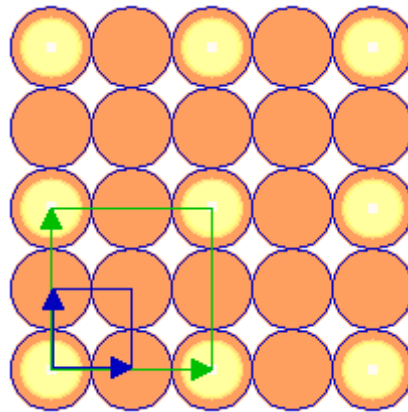


Figura A4.5: Celda unidad (2×2) del adsorbato y (100) del sustrato.

En la Figura A4.6 se muestra otra estructura superficial (2×2) , pero en este caso el adsorbato está situado sobre los huecos o *hollows* de la superficie del mismo sustrato.

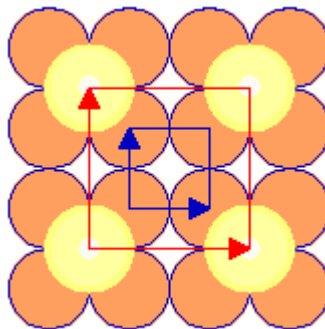


Figura A4.6: Celda unidad (2×2) del adsorbato sobre los huecos y (100) del sustrato.

Esta última estructura superficial es idéntica en tamaño, forma y orientación a la mostrada en la Figura A4.5. Ambas estructuras son ejemplos de estructura primitiva $p(2 \times 2)$, o (2×2) , es decir, de la celda unidad más simple que se puede utilizar para describir la estructura

del adsorbato. Aunque suele ser una práctica común el omitir la letra “p” al referirse a tales estructuras, esta letra se debe incluir para indicar que se trata de una estructura primitiva.

Las estructuras $p(2 \times 2)$ se encuentran también sobre otras muchas superficies, aunque difieran aparentemente de la mostrada para la cara superficial (100). Así, la Figura A4.7 muestra una estructura $p(2 \times 2)$ sobre la cara superficial (110) del sustrato.

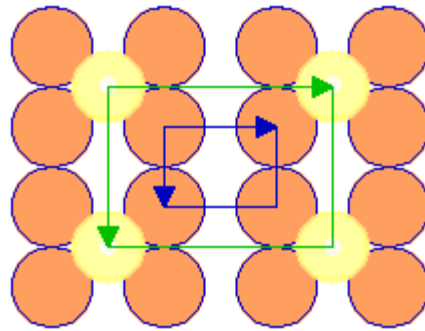


Figura A4.7: Celda unidad $p(2 \times 2)$ del adsorbato y (110) del sustrato.

La celda unidad del adsorbato es de nuevo dos veces mayor que la del sustrato en ambas direcciones, luego mantiene la misma forma rectangular que la celda unidad del sustrato y no muestra ningún tipo de rotación con respecto a la celda unidad del sustrato.

La Figura A4.8 muestra también otra estructura $p(2 \times 2)$, pero en este caso para la cara superficial del sustrato (111).

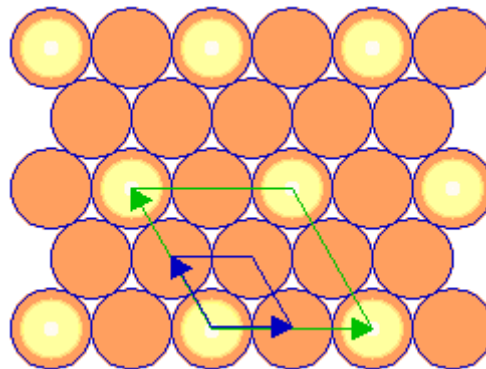


Figura A4.8: Celda unidad $p(2 \times 2)$ del adsorbato y del sustrato (110).

Otra vez la celda unidad del adsorbato tiene la misma simetría que la celda del sustrato, pero multiplicada por un factor de dos en ambas direcciones, lo que corresponde a un área cuatro veces mayor que la correspondiente a la celda unidad del sustrato.

En el siguiente ejemplo de la Figura A4.9, la estructura superficial es similar a la estructura $p(2 \times 2)$, la única diferencia es que existe un átomo adicional en el centro de la celda unidad $p(2 \times 2)$ del adsorbato. Dado que este átomo del centro de la celda es *crystalográficamente equivalente* a los de las esquinas, es decir, no se puede distinguir de los otros por su coordinación o por cualquier otra característica, pero sin embargo difiere, dejando de ser una celda primitiva $p(2 \times 2)$. Esta estructura se puede nombrar de dos maneras posibles:

- (2×2) centrada o $c(2 \times 2)$, indicando que se refiere a una celda no primitiva constituida por la celda $p(2 \times 2)$ con un átomo en el centro
- $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, lo cual indica la verdadera celda unidad primitiva.

En este último caso, la notación de Wood está estableciendo que la celda unidad del adsorbato es $\sqrt{2}$ veces mayor que la celda unidad del sustrato en ambas direcciones, y también está rotada 45° con respecto a la celda unidad del sustrato.

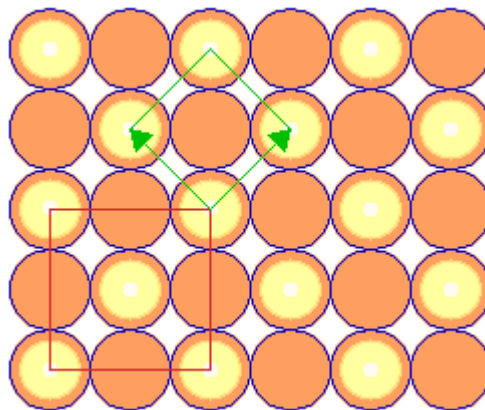


Figura A4.9: Estructura superficial $c(2 \times 2)$ o $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.

Como último ejemplo, en la Figura A4.10 se muestra una estructura, encontrada con bastante frecuencia sobre las superficies (111), denominada mediante la notación de Wood $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Esta notación indica que la celda unidad del adsorbato es $\sqrt{3}$ veces mayor que la celda unidad del sustrato en ambas direcciones, y está girada 30° con respecto a la celda unidad del sustrato.

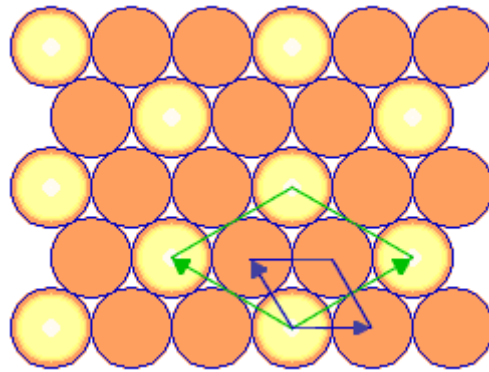


Figura A4.10: Estructura superficial $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sobre un sustrato (111).

En muchas ocasiones se puede encontrar cierta periodicidad dentro de una estructura superficial determinada, estas redes o estructuras encontradas dentro de otra estructura se conocen como superredes. En el caso de la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, es bastante frecuente encontrar la superredes denominadas $c(4 \times 2)$ y $p(n \times 1)$.

La superred $c(4 \times 2)$ se puede describir como aquella estructura de celda unidad centrada definida por un vector dos veces mayor que el vector b_1 , y por otro cuatro veces mayor que el vector b_2 de la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Figura A4.11).

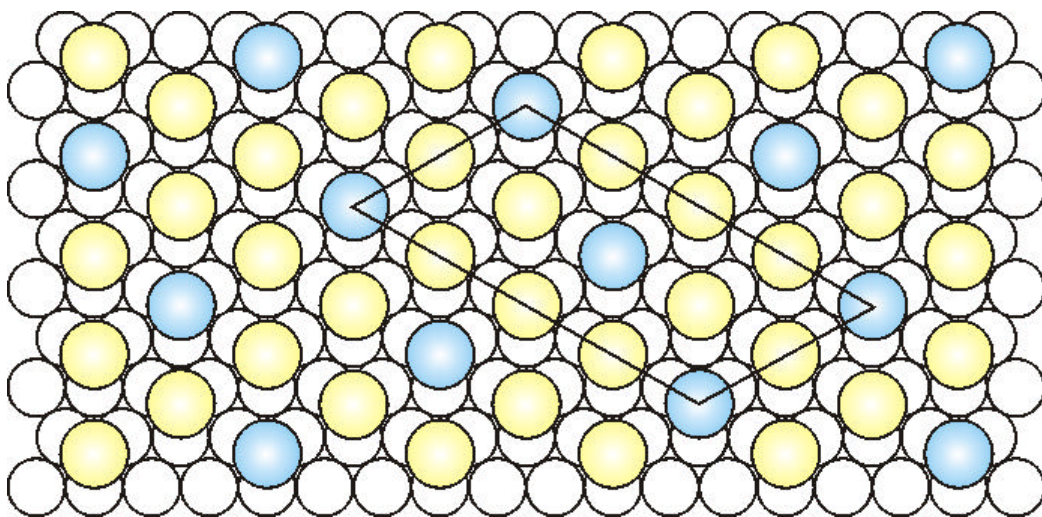


Figura A4.11: Superred $c(4 \times 2)$ de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Finalmente, la superred $p(n \times 1)$ se puede entender como aquella estructura cuya celda unidad está constituida por un vector paralelo a b_1 y n veces mayor, y por un vector equivalente a b_2 de la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Figura A4.12).

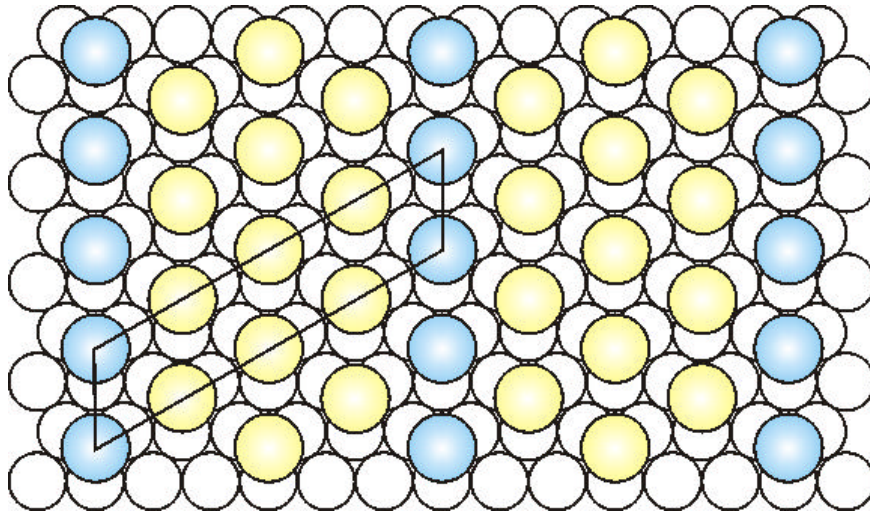


Figura A4.12: Superred $p(4 \times 1)$ de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

A4.3.2 Notación Matricial

Esta notación permite describir la estructura superficial de los adsorbatos de una manera más general que la notación de Wood, pudiéndose aplicar a cualquier tipo de estructura. Consiste básicamente en relacionar los vectores b_1 y b_2 con los vectores del sustrato a_1 y a_2 mediante un sistema de matrices como el siguiente:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

donde M es una matriz de coeficientes numéricos que define la estructura superficial.

Para ilustrar cómo se asignan estos coeficientes vamos a considerar la estructura ya mencionada como $p(2 \times 2)$ sobre un sustrato (100) (Figura A4.5). Para esta estructura tenemos:

$$b_1 = 2 a_1 + 0 a_2$$

$$b_2 = 0 a_1 + 2 a_2$$

y por tanto, la matriz de coeficientes será:

$$M = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

Si consideramos la estructura $c(2 \times 2)$ (Figura A4.9), tendremos:

$$b_1 = 1 a_1 + 1 a_2$$

$$b_2 = -1 a_1 + 1 a_2$$

resultando la siguiente matriz:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Estas matrices describen de manera precisa las estructuras superficiales $p(2 \times 2)$ y $c(2 \times 2)$.