

## NANOSCOPIAS IN SITU

**L. D. López-Carreño**

*Departamento de Física  
Universidad Nacional de Colombia  
Bogotá, Colombia*

### Resumen

En este trabajo se muestra la posibilidad de estudiar tanto la estructura atómica y electrónica de una superficie así como su interacción con moléculas simples mediante los microscopios de sonda de barrido (SPMs), también llamados nanoscopios. Se hace énfasis en el microscopio de barrido de efecto túnel (STM) y en el microscopio de fuerza atómica (AFM). En cada caso se da una descripción del instrumento, de sus modos de operación y se presentan algunas aplicaciones interesantes.

### Abstract

In this paper, the possibility of studying both the atomic and electronic structures of a surface as well as the interaction with simple molecules through the Scanning Probe Microscopes (SPMs) is shown. Emphasis on the Scanning Tunneling Microscope (STM) and on the Atomic Force Microscope (AFM) it is made. For each case a description of the instrument, of their operation modes is presented. Some interesting applications are also shown.

## 1. Introducción

El microscopio de barrido de efecto túnel, STM (por Scanning Tunneling Microscope) es una técnica relativamente reciente (Binnig y Rohrer, 1982) [1-3], que dio origen a una familia de microscopios llamados nanoscopios o microscopios de sonda de barrido SPMs (por Scanning Probe Microscopes). Los SPMs han tenido un gran impacto en diversos campos de la investigación científica (la física y la química de superficies, la ciencia de materiales, la biología, la metrología, etc.), así como en el control de procesos a nivel tecnológico (dispositivos ópticos de altísima calidad, dispositivos magnéticos para almacenamiento de información, etc.). Todos estos instrumentos se basan en el barrido (a distancias muy próximas:  $\approx 10^{-9}$  m), de la superficie que se desea investigar por medio de una sonda de dimensiones muy reducidas que mide alguna propiedad resultante de la interacción de la sonda con la porción de superficie que se está barriendo. La información obtenida se utiliza para la formación de una imagen. Entre las características importantes de estos microscopios están la muy alta resolución espacial que es posible obtener y la capacidad de trabajar en medios líquidos. A esta familia de instrumentos pertenecen además del STM, el microscopio de fuerza atómica, AFM (por Atomic Force Microscope) [4], el microscopio electroquímico, SECM (por Scanning Electrochemical Microscope) [5] y el microscopio óptico de campo cercano, SNOM (por Scanning Near field Optical Microscope) [6], entre otros. El STM y el AFM así como otros instrumentos derivados de ellos pueden emplearse para caracterizar y monitorear la estructura cristalográfica de una superficie, estudiar la densidad local de estados, estudiar procesos de adsorción, difusión, reacciones superficiales, desorción o literalmente mover átomos individuales y construir así estructuras a nivel del nanómetro (nanoestructuras). Los fundamentos del STM y del AFM, con una mención de su aplicación en medios líquidos serán discutidos ampliamente más adelante. El SECM trabaja solo en medios líquidos y su funcionamiento está basado en la medición de una corriente de naturaleza electroquímica que fluye a través de la sonda de barrido,

que en este caso es un electrodo de dimensiones del orden de 100 nm o 1  $\mu\text{m}$ . En el caso del SNOM, la imagen proviene de la modulación en el campo cercano de la luz emitida a través de una apertura que posee dimensiones inferiores a la longitud de onda de la luz emitida. Esta modulación de la luz es resultado de la interacción mutua, por medio del campo cercano de la luz emitida, entre la sonda emisora y la muestra.

## 2. Microscopio de efecto túnel, (STM)

El principio de operación del STM se basa en la medición de la corriente túnel que fluye entre dos electrodos. Uno de los electrodos, denominado punta, es un pedazo de alambre, hecho normalmente de tungsteno o de una aleación de platino-iridio, con un extremo muy fino que termina en forma de punta y que barre la superficie del electrodo que se desea investigar. Las puntas se fabrican normalmente por medios electroquímicos o en algunos casos, mecánicamente. El radio medio de la punta en la parte más próxima a la superficie tiene dimensiones de  $\approx 5$  nm. La punta está colocada en un cilindro de material piezoeléctrico que mediante una deformación lateral y una elongación o contracción vertical permite controlar el movimiento lateral y vertical de la punta hasta en el rango de las fracciones del angstrom.

El efecto túnel en el que se basa el funcionamiento del microscopio, tiene su origen en la mecánica cuántica. De acuerdo con este efecto, si se aplica un voltaje  $V$  cualquiera entre la superficie (la muestra) y la sonda (la punta), existe una probabilidad finita de que haya una transferencia de electrones de un electrodo a otro, dando origen a una corriente, llamada corriente túnel  $I_T$ . Esta corriente tiene su origen en la transferencia de electrones desde los estados llenos en el rango de energía  $E_f(1) - eV \leq E_f(1)$  del electrodo (1), la punta y que hacen túnel hacia los estados electrónicos vacíos (de energía  $E_e$ ) en el rango:  $E_f(2) \leq E_e \leq E_f(2) + eV$  del electrodo (2), la muestra. En las expresiones anteriores,  $E_f$  representa el valor de la energía de Fermi. Para valores pequeños de  $V$ , la corriente túnel está dada por:

$I_T \approx V e^{(-2ks)} \rho_s(E_f)$  en donde  $\rho_s(E_f)$  representa la densidad local de estados en el nivel de Fermi,  $k = \sqrt{\frac{2m\bar{\varphi}}{\hbar}}$  es el inverso de la constante para el decaimiento exponencial de un estado de la muestra cerca a la región de la barrera,  $\bar{\varphi} = \frac{(\varphi_1 + \varphi_2)}{2}$  es la altura media de la barrera de potencial, y  $s$  representa la separación entre los electrodos. La dependencia exponencial de  $I_T$  con la separación  $s$  entre la punta y la muestra, conduce a que la corriente túnel sea muy sensible a pequeños cambios en  $s$ : así, una variación de  $\approx 0.1$  nm en  $s$  cambia en un orden la magnitud de  $I_T$ . En un experimento típico de STM,  $I_T \approx 1$  nA y  $s \approx 0.5$  nm. La gran resolución lateral del STM, que se constituye en una de sus propiedades más interesantes, se debe justamente a la dependencia exponencial entre  $I_T$  y  $s$ . Si se asume, de acuerdo con G. Binnig, que la punta del STM es de forma hemisférica de radio  $R$ , se encuentra que la distribución lateral de corriente es:  $I_T = I_o \exp\left(-\frac{kx^2}{R}\right)$  de esta manera, la corriente túnel cae a la mitad de su valor dentro de un hipotético círculo de diámetro:  $L_{eff} = 1.67 \sqrt{\frac{R}{k}}$ . Para  $R = 10$  nm y  $k = 10 \text{ nm}^{-1}$ , se obtiene  $L_{eff} = 1.67$  nm.

## 2.1. El instrumento

En operación, en un primer paso, la punta del STM se acerca a una distancia de  $\approx 1$   $\mu\text{m}$  de la superficie. El control del acercamiento se hace generalmente en esta etapa mediante un microscopio óptico. En la etapa final la punta se acerca a la superficie por medio de un ensamble de piezoeléctricos  $P_x$ ,  $P_y$  y  $P_z$ . Se aplica una diferencia de potencial  $V$  entre la punta y la muestra y se obtiene la corriente túnel. Dependiendo del modo de operación, el STM puede actuar como un microscopio o como un espectrómetro. Para el STM actuando como microscopio, existen dos modos de operación [7]: el modo de

corriente constante, CCM (por Current Constant Mode) y el modo de altura constante, CHM (por Constant Height Mode). El modo usual de operación del STM es el CCM. En este modo, un sistema de retroalimentación obliga a la punta mediante un conjunto de piezoeléctricos a estar siempre a una distancia de la superficie de manera que la corriente túnel que fluye entre ellos permanezca constante. La altura de la punta en función de su posición lateral  $z(x,y)$  constituye una imagen de la superficie a corriente constante. En el caso más simple, esta imagen refleja la *topografía* de la superficie. Una desventaja de este modo de operación es el tiempo finito de respuesta del sistema de retroalimentación, el cual impone límites a la velocidad de barrido. Para superar esta limitación, el STM puede ser operado en el modo CHM. En este modo, la punta barre rápidamente la muestra a altura constante, registrando las variaciones de la corriente túnel como función de la posición lateral de la punta. La ventaja de este modo de operación es obviamente, la alta velocidad a la cual se puede llevar a cabo el barrido, reduciendo en consecuencia, las distorsiones en la imagen debidas a los efectos de deriva térmica e histéresis de los piezoeléctricos.

Aparte de los modos topográficos de operación, el STM se puede usar para obtener información acerca de la altura local de la barrera de potencial, la cual está relacionada con la función trabajo de la punta y de la muestra [8-10]. Los datos obtenidos en este modo de operación, se constituyen en perfiles de función trabajo. En este modo, la punta se hace vibrar a una frecuencia muy alta en la dirección  $z$ , perpendicular al plano de la superficie, lo que implica variar  $s$ .

Puesto que:  $I \propto V \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m\bar{\varphi}}{\hbar}}s\right) \rho_s(E_f)$ , entonces, si se

desprecia la dependencia de la altura de la barrera con la distancia  $s$ , se tiene que  $\frac{d \ln I}{ds} \approx \sqrt{\bar{\varphi}}$ , y por lo tanto, la función  $\frac{d \ln I}{ds(x,y)}$  representa un mapa de la altura local de la barrera de potencial.

Se puede obtener información adicional del STM usando los llamados modos espectroscópicos de operación, en los cuales se estudia la dependencia de la corriente túnel con la diferencia de

potencial aplicado. La *polaridad* del potencial  $V$ , determina si los electrones hacen túnel hacia los estados desocupados de la muestra (muestra polarizada positivamente) o desde los estados ocupados de ella (muestra polarizada negativamente). La *magnitud* del potencial aplicado, determina cuales estados electrónicos contribuyen a la corriente túnel. Cuando el potencial aplicado es menor que la función trabajo, la corriente túnel es proporcional a  $V$  y depende exponencialmente de la distancia  $s$ . En el caso contrario ( $\geq \bar{\varphi}$ ), la dependencia entre la corriente túnel y  $V$  se describe por la relación de Fowler-Nordheim [11]. En este modo de operación, sobre un punto  $(x,y)$  de la superficie, se fija la separación  $s$  entre la punta y la muestra y se obtiene la relación entre la corriente túnel y el potencial aplicado, variando este último. Si esto se repite en cada uno de los puntos en un barrido topográfico, se obtiene finalmente, un conjunto de relaciones del tipo  $I(V)$  *resueltas espacialmente*. Para potenciales pequeños

( $\bar{\varphi} \leq V$ ), la corriente túnel se puede escribir como: 
$$I \propto \int_0^{eV} \rho(E) D(E,V) dE,$$

donde  $\rho(E)$  es la densidad superficial de estados de la muestra y  $D(E,V)$  es el coeficiente de transmisión de la barrera al potencial  $V$ . En el límite de potenciales pequeños, se tiene que: 
$$\frac{dI}{dV} \propto \rho(r_o, V) D(V),$$

donde  $\rho(r_o, V)$  es la densidad local de estados de la muestra evaluada en el centro de la punta ( $r_o$ ); por lo tanto, una curva así obtenida proporciona información acerca de la *estructura electrónica* de la superficie. Dentro de este mismo modo de operación, se puede fijar la posición lateral de punta con respecto a la muestra y variar, mediante una rampa, la diferencia de potencial  $V$  aplicado entre la punta y la muestra, manteniendo la corriente túnel constante (variando la separación  $s$  punta-muestra). La curva  $s$ - $V$  resultante, contiene información sobre el espectro de estados electrónicos en el rango de potencial aplicado.

## 2.2. Aplicaciones

Las primeras experiencias con el STM se orientaron a la obtención de imágenes de la topografía a escala atómica de la superficie de sólidos cristalinos, particularmente monocristales de diferentes materiales tales como: Au(110) [1], Au(111) [12,13], Al(111) [14] entre muchas otras.

El estudio de la adsorción de partículas sobre un sustrato plano ha sido también el objeto de numerosos estudios con el STM particularmente, en sistemas en los cuales el adsorbato se encuentra bien *localizado* sobre el sustrato. En el caso general, las partículas adsorbidas pueden difundir rápidamente a través de la superficie o debido a las interacciones atractivas, agruparse para formar islas en donde las partículas se encuentran *demasiado amontonadas* como para poder resolverlas claramente. A temperatura ambiente, la *movilidad* de los adsorbatos más simples es suficientemente alta para impedir el estudio con el STM de adsorbatos individuales, por lo que este tipo de experiencias deben realizarse a muy baja temperatura. Por esta razón se han reportado pocos estudios sobre el estudio de *adsorbatos individuales*. Eigler y Schweizer[15] estudiaron la adsorción física de átomos de Xe sobre un sustrato de Ni(110) a 4 K. En la imagen del STM se resuelven cinco átomos de Xe los cuales se visualizan como protuberancias de forma cónica de 1.6 Å de altura y 7 Å de ancho. El *cluster* de tres átomos de Xe fue ensamblado con la punta del STM. Las franjas tenues (que se observan en la imagen) fueron interpretadas como *columnas atómicas* de la superficie de Ni (110). Se encontró adicionalmente, por *observación directa* que los átomos de Xe están ligados a la superficie de níquel en los sitios *hollow* de coordinación 4. El estudio de la adsorción de oxígeno sobre una superficie de Ni (110) [16] a 300 K mostró que los átomos de oxígeno se encuentran altamente localizados durante el tiempo necesario para obtener una imagen con el STM (1 a varios segundos). De la imagen se infiere que los átomos de oxígeno adsorben en los sitios *hollow* (coordinación 4) de la superficie. Átomos individuales de oxígeno y/o pequeñas islas de oxígeno han sido observados con el STM sobre Ni (100) [16,17], Al (111) [18] y Ru (0001). En todos los casos se observó que los átomos

de oxígeno se encuentran localizados muy cerca de la superficie sobre sitios altamente coordinados.

La resolución de adsorbatos en forma individual en imágenes de STM de alta resolución, proporciona valiosa información estructural. En un estudio de la *superestructura*  $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$  de azufre sobre Re (0001) [19], la imagen del STM muestra un arreglo hexagonal de anillos brillantes cada uno de los cuales representa, según la interpretación de los autores, seis átomos de azufre dispuestos en un hexágono. Se encontró que la distancia entre los anillos hexagonales es de 9.5 Å, que se corresponde justamente con la constante de red de la capa adsorbida  $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$ . La resolución de átomos individuales de azufre han sido reportados en otros estudios con el STM por ejemplo, en una estructura  $(2\times 1)S$  sobre Mo (100) [20,21] y en estructuras  $O(2\times 2)S$  y  $C(4\times 2)S$  sobre una superficie escalonada de Cu (110) [22,23].

La resolución de adsorbatos individuales mediante el STM abrió nuevas posibilidades para la investigación de un gran número de procesos dinámicos en la interfase sustrato-adsorbato y por ende al entendimiento de la interacción sustrato-adsorbato. Siguiendo la adsorción a 4 K de Xe sobre Pt (111), las imágenes del STM muestran átomos de Xe sobre un escalón, en los defectos puntuales sobre una terraza o formando pequeños cluster (aún cuando la movilidad térmica de los átomos de Xe a esa temperatura es despreciable). En consecuencia, los átomos de Xe *deben* haber sido capaces de viajar grandes distancias luego de incidir sobre la superficie. Esto fue explicado asumiendo la existencia de un estado *precursor móvil* para la adsorción. Estos experimentos *mostraron* además las heterogeneidades energéticas en la superficie. Aparentemente los defectos superficiales o los pequeños cluster de átomos adsorbidos, estabilizan la adsorción de Xe y en consecuencia los átomos de Xe están localizados preferencialmente en estos sitios. Efectos similares, debidos a la heterogeneidad superficial del sustrato han sido frecuentemente observados en experimentos de adsorción a  $T\geq 300K$ . El *hexatrieno* adsorbe sin disociarse sobre el Al (111) y claramente prefiere para adsorberse, según las imágenes del STM, los sitios con defectos tales como escalones o átomos de C preadsorbidos sobre las

terrazas, lo que indica una alta energía de adsorción y/o una mayor coordinación en este tipo de sitios, junto con una suficiente movilidad para migrar sobre terrazas limpias y libre de defectos a estas temperaturas. Por el contrario, estudios de la adsorción de oxígeno sobre sustratos de Ru(0001), Ni(100) [16] y Al(111) [18] muestran que los átomos de oxígeno se encuentran uniformemente distribuidos sobre las terrazas, sin mostrar preferencia por los sitios con defectos, sugiriendo una menor variación en la energía de adsorción para cada sitio y/o una reducida movilidad del adsorbato.

La difusión superficial de partículas adsorbidas, y en un gran número de casos la autodifusión, son pasos esenciales en los procesos de adsorción y reacción superficiales. Comparable con las reacciones químicas, la difusión superficial involucra a menudo una compleja secuencia de diferentes procesos microscópicos, que en conjunto contribuyen a la constante macroscópica de difusión. Medidas con el STM, en contraste con las medidas integrales macroscópicas, ofrecen la oportunidad de discriminar entre las diferentes contribuciones a la difusión superficial lo que puede, en consecuencia, ser muy útil para su entendimiento. Para la observación directa con el STM, los procesos de difusión no podrán ser más rápidos que el tiempo necesario para la adquisición de una imagen (normalmente de algunos segundos). Por ejemplo, debido a su gran movilidad, es muy difícil obtener imágenes de moléculas individuales de CO o NO adsorbidas sobre Pt(100). Sobre Ru(0001), los átomos individuales de O son *móviles* a 300 K, pero difunden lo suficientemente lento como para ser observados por el STM. Las imágenes del STM indican además que la movilidad de los átomos de O se ve afectada por las interacciones adsorbato-adsorbato.

La adsorción de capas metálicas y el subsecuente crecimiento de películas metálicas delgadas son de particular interés para el STM. Un gran número de procesos los cuales al final determinan el *modo* de crecimiento y la *topografía* de la película resultante han sido estudiados por métodos indirectos. Los diferentes modos de crecimiento, predichos teóricamente [24], han sido verificados experimentalmente por diversas técnicas [25-30]. El estudio de la estructura y crecimiento de películas de Au, Ag y Ni sobre sustratos

de Au(111) [31-34], o de películas de Cu o de Au sobre Ru(0001) [35-37] y de películas de Ag sobre Ni(100) [38] han demostrado que las observaciones con el STM proporcionan información directa sobre la estructura y la topografía de la superficie a nivel atómico y que la nucleación y los procesos de crecimiento pueden ser estudiados en forma sistemática por medio del STM.

### **2.3. Microscopía Túnel en medios líquidos**

Entre las ventajas importantes de las nanoscopías con respecto a otro tipo de microscopías también de alta resolución pero que solamente operan en vacío, como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM), están: la capacidad de trabajar en medios líquidos y la posibilidad de observar procesos en tiempo real. Muchas veces, sobre todo en electroquímica pero también en ramas como la biología, existe la necesidad de estudiar procesos que ocurren sobre una superficie en presencia de un medio líquido ó bien se desea conocer la estructura de objetos que tienen como ambiente natural un líquido. Estos procesos pueden ser por ejemplo la disolución de un electrodo en presencia de un electrolito, la electrodeposición de algún metal sobre un electrodo, la adsorción de moléculas orgánicas sobre una superficie, la movilidad superficial inducida por la presencia de un medio dado, la observación de la estructura de algún objeto de interés biológico en un medio que simule condiciones fisiológicas ó la motivación puede ser simplemente estudiar una superficie limpia rodeándola con un medio de características conocidas y así evitar la contaminación de la superficie con impurezas que pueda contener el aire.

Diversos procesos en medios líquidos electrolíticos que se desean observar con el STM ocurren solamente en un determinado rango de voltaje entre la superficie y el electrolito. Por ejemplo algunas moléculas, como la piridina sobre oro, pueden cambiar su orientación con respecto a la superficie dependiendo del voltaje existente entre la superficie y la solución en la que están disueltas las moléculas. Otros ejemplos son la electrodeposición de un metal sobre

una superficie, la electrodisolución de material presente en la superficie, reordenamientos en la estructura cristalina de una superficie (reconstrucciones superficiales) ó la adsorción de aniones sobre la superficie de un electrodo, entre otros. Todos estos fenómenos son en general dependientes del rango del voltaje aplicado. En un STM que trabaje en aire ó vacío se requiere solamente controlar el voltaje existente entre la punta y la superficie, voltaje con el cual los electrones realizan el proceso de túnel. Además, la única corriente que interviene es la corriente túnel que circula entre la superficie y la punta. Un problema que se presenta al trabajar con electrolitos es que debido a diversos procesos electroquímicos se pueden producir corrientes entre la punta y la superficie de naturaleza diferente a la corriente túnel. Estas corrientes suelen ser llamadas corrientes faradaicas y si no se tiene un adecuado control de éstas, la imagen que se desea obtener con el microscopio puede quedar considerablemente distorsionada. Algunos procesos electroquímicos también pueden ser responsables de la disolución de material de la punta ó bien de que material del electrolito quede depositado sobre ésta, lo cual tiene como consecuencia la contaminación de la superficie con el material diluido ó por lo menos la modificación de la punta con el material depositado. Por estos motivos es que cuando se trabaja con líquidos electrolíticos se hace necesario controlar los potenciales existentes entre la superficie y el líquido, y entre la punta del STM y el líquido. Para lograr esto se debe modificar en algo el arreglo experimental del STM. En caso de trabajar con medios no polares sin embargo, las propiedades de la muestra son independientes del voltaje electrodo-líquido y por lo tanto no se requieren mayores modificaciones en el arreglo experimental.

La manera usual de controlar el potencial del líquido con respecto a la superficie (y a la punta) es mediante la conexión de potencióstato al arreglo experimental usual del STM. Se requiere además, una celda para líquidos, la cual debe estar sellada para evitar que el electrolito se derrame sobre las conexiones del equipo. En esta celda se debe poder conectar dos nuevos electrodos, conocidos como electrodo de referencia y contra-electrodo. Estos dos nuevos electrodos son generalmente un alambre de paladio como electrodo de

referencia y uno de platino como contra-electrodo, ó en su defecto simplemente dos alambres de platino. El electrodo de referencia ( $E_R$ ) tiene como función dar una medida del voltaje existente entre el líquido y la superficie del electrodo que se desea estudiar, llamado electrodo de trabajo ( $E_T$ ), en electroquímica. Con el contra-electrodo se mide la corriente faradaica que circula a través de la superficie como consecuencia del voltaje entre el electrodo de referencia y el de trabajo. Para evitar distorsiones óhmicas en la medida del voltaje entre el electrodo de referencia y el de trabajo, no se permite la circulación de corriente a través del electrodo de referencia. Un potencióstato consiste en un circuito electrónico de retroalimentación, cuyo objetivo es mantener un voltaje determinado entre el electrolito y la superficie. Este voltaje lo fija el experimentador según su conveniencia. El voltaje entre el electrolito y la punta ( $U_P$ ) viene determinado por el voltaje túnel fijado entre la punta y el electrodo de trabajo ( $U_T$ ), y por el voltaje entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo ( $U_{ER-ET}$ ):  $U_P = U_T - U_{ER-ET}$ . Para minimizar las corrientes faradaicas es necesario cubrir casi toda la punta del STM, excepto la parte más próxima a la muestra, con un material aislante, usualmente cera.

Debido a que con la punta se tienen en total cuatro electrodos en la celda, el sistema STM y potencióstato representa un bipotencióstato, con el potencióstato que controla el voltaje  $U_{ER-ET}$  y con la electrónica del STM que controla  $U_T$ . Cuando se tiene un potencióstato conectado al STM se habla de un STM electroquímico ó ESTM (Electrochemical STM).

Con la conexión de un potencióstato al STM se adquiere también la capacidad de caracterizar el sistema mediante curvas corriente-voltaje, llamados voltagramas. Aquí la corriente medida es la corriente que circula entre la superficie y el contra-electrodo. El voltaje es aquel existente entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Los voltagramas pueden proporcionar información valiosa sobre el estado de la superficie, por ejemplo la cara cristalográfica con la que puede estar orientado preferentemente un policristal ó si se está trabajando con una superficie limpia. También es posible obtener información sobre los cambios ocurridos en la superficie, por ejemplo el grado de cubrimiento en algún proceso de deposición. En este caso

en particular es posible comparar la información proporcionada por la voltametría con aquella proveniente del STM, sin embargo se debe tener mucho cuidado al hacer esta comparación ya que la información voltamétrica es una información global referente a toda la superficie, mientras que el STM proporciona en cambio información local referente al campo que esté barriendo la punta en el momento de obtener la imagen. Al hacer comparaciones de medidas provenientes de la voltametría con aquellas que vienen del STM es necesario además tener en cuenta la influencia que puede tener la punta en algún proceso determinado. Se ha reportado [39] que la punta, debido a la superposición de las dobles capas de la punta con la superficie, puede tener un efecto de apantallamiento en la electrodeposición de algún metal en el área de barrido de la punta.

### 3. Microscopio de Fuerza Atómica, (AFM)

El estudio mediante el STM de la superficie de un determinado material, exige de ella algún grado de conductividad eléctrica. No obstante, se han reportado algunos estudios en materiales altamente aislantes: Películas delgadas de parafina [40] y algunos *alkentioles* [41] depositados sobre superficies de Au. En estos casos, la *resistencia túnel* es de  $\approx 10^{12} \Omega$ , midiéndose una corriente túnel de  $\approx 10^{-12}$  A cuando la diferencia de potencial aplicado entre la punta y la muestra es de  $\approx 1$  V. El microscopio de Fuerza Atómica, AFM [42], supera esta restricción al basar su funcionamiento en la medición de las fuerzas existentes entre una punta y la superficie que se desea investigar. Al igual que en el STM, la punta barre la superficie. La variación en la magnitud de la fuerza con las características de esta, permite obtener una imagen. En este sentido, el AFM es complementario del STM.

### 3.1. El instrumento

La punta sensora del AFM se encuentra ubicada en el extremo de una pequeña lámina flexible (de alto coeficiente de restitución elástico) en forma de V, llamada cantilever. El barrido de la superficie se realiza colocando la muestra sobre un tubo piezoeléctrico capaz de controlar el movimiento lateral y vertical de la misma. En operación, la muestra bajo estudio se acerca a la punta sensora hasta que la(s) fuerza(s) debidas a la interacción punta-muestra empiezan a deformar el cantilever. La superficie de la muestra se barre con la punta, regulando la distancia punta-muestra para mantener constante la magnitud de la fuerza,  $\mathbf{F}$  o el gradiente de  $\mathbf{F}$ . El desplazamiento del cantilever se cuantifica con un sensor de deflexión.

La constante elástica del cantilever  $k$ , relaciona el desplazamiento  $\Delta z$  de el extremo del cantilever con la fuerza  $F$  aplicada al extremo del cantilever, mediante la relación  $F = k \Delta z$ , la frecuencia de resonancia,  $\omega_r$  del cantilever con una masa  $m$  está dada

por la relación:  $\omega_r = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . En general, la fuerza varía con la distancia entre la punta y la muestra, lo que se puede expresar así:

$F = F_0 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right) \Delta z = k \Delta z$ , por lo que:  $F_0 = \left(k - \frac{\partial F}{\partial z}\right) \Delta z$ , de donde se infiere

que la *constante* elástica efectiva del cantilever cambia en presencia de un *gradiente* de fuerza. A su vez, la frecuencia de resonancia

cambia a:  $\omega_r = \sqrt{\frac{\left(k - \frac{\partial F}{\partial z}\right)}{m}}$ . Este cambio proporciona un método para

controlar la separación punta-muestra. La muestra (o el cantilever) montado sobre un dispositivo piezoeléctrico puede moverse en la dirección  $z$ , perpendicular a la superficie de manera tal que se mantenga constante la frecuencia de resonancia.

En el AFM no se mide la fuerza entre la punta y la muestra, se mide la deflexión del extremo del cantilever. En consecuencia, lo que distingue un AFM de otro, es el sistema de detección y cuantificación de la deflexión del cantilever. Para este efecto, se han utilizado

diversos métodos: 1) Una punta de un STM colocada sobre la superficie metalizada del cantilever [44]. Este es un método de detección muy sensible puesto que, como ya ha sido mencionado, una deflexión del cantilever de  $\approx 1 \text{ \AA}$  cambia la corriente túnel en un orden de magnitud. 2) Métodos interferométricos [45-48], que dentro de los métodos ópticos resulta el más sensible. El haz de luz emitido por un LÁSER se divide en dos. Uno de ellos incide sobre el extremo del cantilever mientras que el otro constituye un haz de referencia. Las deflexiones del cantilever originan diferencias en el camino recorrido por los dos haces, modificando así el patrón de interferencia. 3) Reflexión de un haz de luz LÁSER [49,50]. El haz de luz emitido por un LÁSER se hace incidir sobre la superficie superior (pulida a espejo) del cantilever y se reflejará hacia un dispositivo fotodetector sensible a la posición. La deflexión del cantilever defleca la luz del LÁSER cambiando la intensidad de la luz que incide sobre un segmento del fotodetector. Usando un sistema de fotodetección de cuatro fotodiodos y un cantilever especialmente diseñado, es posible medir fuerzas normales y laterales. 4) Otro sistema óptico de detección, utiliza el cantilever como uno de los espejos en la cavidad de un diodo LÁSER [51,52]. El movimiento del cantilever tiene un marcado efecto sobre la salida del láser, lo que es utilizado como un detector de movimiento. 5) El cambio en la capacitancia [53-55]. Es un método clásico y muy sensible para medir deflexiones pequeñas. 6) el cantilever piezoresistivo [56] y el cantilever piezoeléctrico [57].

La fuerza entre la muestra y la punta sensora del AFM puede ser resultado de la superposición de varias contribuciones actuando simultáneamente. Estas contribuciones pueden provenir de interacciones de tipo magnéticas, variaciones del potencial de contacto de la superficie, fuerzas de fricción, etc. Adicionalmente, estas interacciones pueden variar localmente en muestras que exhiben variaciones locales de sus propiedades químicas y mecánicas. Existen, sin embargo técnicas de detección que permiten discriminar el tipo de fuerzas puestas en juego en el sistema punta-muestra, y correlacionar una imagen de AFM con la topografía de la superficie.

### 3.2. Modos de operación y Aplicaciones

Aun cuando la geometría punta-muestra en el AFM no se corresponde con la de dos átomos (o moléculas) individuales, cualitativamente, el tipo de interacción: atractiva o repulsiva, sí lo hace. La energía de interacción entre dos átomos (o moléculas pequeñas) se describe con buena aproximación por un potencial del tipo Lennard-Jones. Si la distancia entre las partículas es menor que la separación de equilibrio, las partículas se repelen entre sí, en caso contrario, se atraen. La mayoría de los microscopios de fuerza operan en el *modo de contacto* (interacción punta-muestra, repulsiva). Aún cuando en este modo de operación, las fuerzas son pequeñas ( $10^{-7}$  N -  $10^{-9}$  N), se han reportado daños en la muestra debido a la interacción con la punta. En otras aplicaciones, se prefiere operar el AFM en *el modo de no contacto* (interacción punta-muestra, atractiva). En este modo de operación el barrido de la muestra se hace manteniendo la punta sensora a una distancia de  $\approx 50$ - $200$  Å de la superficie. Este espaciado se controla monitoreando la frecuencia de resonancia del cantilever.

El modo de contacto es el modo usual de operación del AFM. En este modo, la fuerza sobre la punta sensora es repulsiva con un valor medio de  $\approx 10^{-9}$  N. La mayor parte de los microscopios de fuerzas operan en aire o en un medio líquido, lo que resulta de gran importancia en el campo de la biología, pues se tiene un microscopio de muy alta resolución operando en un líquido, que es el ambiente natural de por ejemplo, células vivas [58]. Su uso potencial se extiende al área de la ciencia de superficies en la cual por inmersión de la muestra en un medio líquido se la protege de la contaminación ambiental (aire). Sin embargo, existe una gran controversia entorno a la alta resolución en las imágenes obtenidas en el modo de contacto. Muchas de las imágenes publicadas muestran resolución atómica, y esto implica que la punta es lo suficientemente aguda como para interactuar con un *solo átomo* de la superficie. La controversia está relacionada con la fuerza ejercida sobre *este átomo* por la punta. Ferrante y Smith [59] calcularon la fuerza de adhesión para muchos metales y mostraron que la máxima fuerza adhesiva, por ejemplo, para

el sistema Mg-Mg es  $\approx 5 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ , o  $\approx 5 \times 10^{10} \text{ N/átomo}$ . Una fuerza de esta magnitud aplicada sobre un átomo en un cristal de Mg podría inducir una fractura en el cristal. A fin de evitar la *deformación plástica* del sustrato la fuerza debe reducirse aún más, hasta  $\approx 10^{10} \text{ N/átomo}$ . La magnitud de la fuerza utilizada en el AFM para obtener resolución atómica es mayor que  $10^9 \text{ N}$ ; con una *presión límite* de  $\approx 5 \times 10^9 \text{ N/m}^2$  y en consecuencia se puede concluir que el área de contacto se debe extender a varios sitios atómicos.

Un ejemplo tomado del trabajo de Ohmi [60], del uso del AFM en la industria electrónica, lo constituye el seguimiento de la rugosidad de los *wafers* de silicio en las diferentes etapas del proceso de fabricación de microchips. En él se muestra que la rugosidad superficial cambia (y por ende sus propiedades) cuando se utiliza amoníaco en exceso durante el procedimiento standard de limpieza de los wafers. El microscopio de fuerzas se puede convertir en una herramienta indispensable para monitorear la fabricación y hacer el control de calidad de los microchips de silicio [61] y demás aplicaciones en la industria de dispositivos semiconductores.

En el modo de operación de *no-contacto*, la punta se encuentra a una distancia de  $\approx 50\text{-}200 \text{ \AA}$  de la superficie y es usado en situaciones en las cuales el contacto con la punta puede modificar la superficie de la muestra. El espaciamiento entre la punta y la muestra es controlado monitoreando la frecuencia de resonancia del cantilever como se ha descrito previamente. La esencia de este modo de operación está contenida en el trabajo de Israelachvili y Tabor [62] y fue aplicado al microscopio de fuerzas en el trabajo de Martin [48] y de Albrecht [63]. Obviamente, el modo de no-contacto es esencial para estudiar muestras donde el contacto con la punta puede inducir cambios en la topografía. Un ejemplo lo constituye el estudio de una capa de fotoresistencias que no han sido *endurecidas* por el proceso de horneado de la muestra. Un segundo ejemplo de la utilidad del modo de no-contacto lo constituye el estudio de la superficie de silicio policristalino con una estructura granular como rasgo característico. La estructura de granos ha sido estudiada utilizando otros modos de operación pero el detalle fino alrededor de los granos es únicamente visible con el AFM en el modo de no-contacto

#### 4. Otras Microscopías

Así como el STM potenció el desarrollo del AFM, este último potenció a su vez el desarrollo de otros XFM, en donde en el acrónimo XFM, la X indica específicamente la fuerza que se mide.

El microscopio de fuerzas de fricción. Mide la fuerza lateral ejercida por la muestra sobre la punta, ha sido utilizado por Mate [64] y Kaneko [65] para estudiar el coeficiente de fricción de varias superficies.

El microscopio de capacitancia [66], usado para medir la variación de la capacitancia entre la punta y la muestra. Este microscopio ha sido utilizado para obtener el perfil de dopaje de una muestra de silicio.

El microscopio de fuerzas magnéticas, (MFM) [67-70]. Operando en aire permite obtener *patrones magnéticos* sin una preparación especial de la muestra. La potencialidad del MFM se basa en la posibilidad de correlacionar la topografía y el comportamiento químico de la superficie con sus propiedades magnéticas.

#### 5. Conclusiones

El STM se perfila como un instrumento poderoso para estudiar superficies limpias y/o cubiertas con algún adsorbato y caracterizar los defectos estructurales de estas superficies. El estudio con el STM de la adsorción local sobre un determinado sustrato, permite obtener información precisa acerca del *enlace químico* entre ellos. El STM proporciona información sobre el ordenamiento local, distribución y movilidad de diversos adsorbatos, y permite cuantificar el efecto de las interacciones adsorbato-adsorbato durante estos procesos. La caracterización del crecimiento de películas delgadas, se perfila como una promisoriosa aplicación del STM.

El AFM aparece como un instrumento complementario del STM, con una potencialidad similar a la del STM pero especialmente para estudiar muestras eléctricamente aislantes. Finalmente, hay que tener en cuenta que las técnicas son relativamente recientes y que

están en pleno proceso de desarrollo, lo que permite ser muy optimistas acerca de lo que se pueda llegar a *ver* en un futuro, cuando la técnica y el instrumento se perfeccionen.

### Referencias

- [1] Binning G, Rohrer H, Gerber Ch y Weibel E 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 178.
- [2] Binning G, Rohrer H, Gerber Ch y Weibel E 1982 *Appl. Phys. Lett.* **49** 57.
- [3] Binning G y Rohrer H 1982 *Helv. Phys. Acta.* **55** 726.
- [4] Binning G, Gerber Ch, Weibel E y Rohrer H, 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 120.
- [5] Bard A J y Fu-ren F 1993 en: *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*. Ed. Bonnell D A (Editorial VCH, New York)
- [6] Fisher U C 1989 en: *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods. NATO ASI Series Vol 184*. Eds. Behm R J, García N y Rohrer H (Editorial Kluwer, Dordrecht)
- [7] Bryant A, Smith D P E y Quate C F 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 832.
- [8] Binnig G y Rohrer H 1983 *Surf. Sci.* **126** 236.
- [9] Binnig G, García N, Rohrer H, Soler J M y Flores F 1984 *Phys. Rev. B* **30** 4816.
- [10] Wiesendanger R, Eng L, Hidber H R, Oelhafen P, Rosenthaler L, Stauffer H, Guntherodt H -J 1987 *Surf. Sci.* **189/190** 24.
- [11] Fowler R H, Nordheim L 1928 *Proc. Roy. Soc. London.* **A119** 173.
- [12] Hallmark V M, Chiang S, Rabolt J F, Swalwn J D y Wilson R J 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2879.
- [13] Woll Ch, Chiang S, Wilson R J, Lippel P H 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 59.
- [14] Wintterlin P H, Wiechers J, Brune H, Gritsch T, Höfer H y Behm R J 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 59.
- [15] Eigler D M, Schweizer E K 1990 *Nature* **344** 524.

- [16] Kopatzki E, Behm R J 1991 *Surf. Sci.* **245** 255.
- [17] Wilhelmi G, Brodde A, Badt D, Wengelnik H, Neddermeyer H 1991 en *The Structure of Surfaces III*. Eds. Tong S Y, Van Hove M A, Xide X Springer Verlag (Berlin) p. 448.
- [18] Wintterlin J, Brune H, Höfer H y Behm R J 1988 *Appl. Phys.* **A47** 99.
- [19] Ogletree D F, Ocal C, Marchon B, Somorjai G A, Salmeron M, Beebe M, Siekhaus W 1991 *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** 297.
- [20] Marchon B, Ogletree D F, Bussell M E, Somorjai G A, Salmeron M, Siekhaus W 1988 *J. Microsc.* **152** 427.
- [21] Marchon B, Bernhardt P, Bussell M E, Somorjai G A, Salmeron M, Siekhaus W 1988 *Phys. Rev. Lett.* **600** 1166.
- [22] Rousset S, Gauthier S, Siboulet O, Sacks W, Belin M, Klein J 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1265.
- [23] Rousset S, Gauthier S, Siboulet O, Sacks W, Belin M, Klein J 1990 *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** 302.
- [24] Bauer E 1958 *Z. Krist.* **110** 372.
- [25] Bauer E 1982 *Appl. Surf. Sci.* **11/12** 479.
- [26] Rhead G E 1976 *J. Vac. Sci. Technol.* **13** 603.
- [27] Jablonski A, Eder S y Wandelt K 1985 *Appl. Surf. Sci.* **22/23** 309.
- [28] Henzler M 1982 *Appl. Surf. Sci.* **11/12** 450.
- [29] Christmann K, Ertl G y Shimizu H 1979 *Thin Solid Films* **57** 247.
- [30] Niemandtsverdriet J W, Dolle P, Markert K y Wandelt K 1987 *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** 2849.
- [31] Dovek M M, Lang C A, Nogami J y Quate C F 1989 *Phys. Rev.* **B40** 11973.
- [32] Lang C A, Dovek M M, Nogami J y Quate C F 1989 *Surf. Sci.* **224** L947.
- [33] Chambliss D D y Wilson R J 1991 *J. Vac. Sci. Technol.* **B9** 928.
- [34] Chambliss D D, Wilson R J y Chiang S 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 1721.
- [35] Pötschke G, Schröder J, Günther C, Hwang R Q y Behm R J 1991 *Surf. Sci.* **251/252** 592.

- [36] Pötschke G y Behm R J 1991 *Phys. Rev.* **B44** 1442.
- [37] Hwang R Q, Schröder J, Günther C y Behm R J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3279.
- [38] Brodde T, Wilhelmi G, Badt G, Wengelnik H y Neddermeyer H 1991 *J. Vac. Sci. Technol.* **B9** 920.
- [39] Stimming U, Vogel R, Kolb D M y Will T 1993 *J. Power Sources* **43-44** 169.
- [40] Michel B, Travaglini G, Rohrer H, Joachim C y Amrein M 1989 *Z. Phys.* **B76** 99.
- [41] Schönenberger C, Sondag-Huethorst J A M, Jorritsma J y Fokkink L G J 1994 *Langmuir* **10** 611.
- [42] Binnig G, Quate C F y Gerger Ch 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2599.
- [43] Sarid D 1991 *Scanning Force Microscopy* (Oxford University Press, New York).
- [44] Binnig, C.F. Quate y Ch. Gerger, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- [45] Schönenberger C y Alvarado S F 1989 *Rev. Sci. Instrum.* **60** 3131.
- [46] Erlandsson R, McClelland G M, Mate C M y Chiang S 1988 *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** 266.
- [47] Rugar D, Mamin H J, Erlandsson R, Stern J E y Terris J E 1988 *Surf. Sci.* **59** 2337.
- [48] Martin Y, Williams C C y Wickramashinghe H K 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 4723.
- [49] Meyer G y Amer N M 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 1045.
- [50] Alexander S, Hellemans L, Marti O, Schneir J, Eling V
- [51] Sarid D, Iams D y Weissenberger V 1988 *Opt. Lett.* **13** 1057.
- [52] Sarid D, Iams D, Ingle J T, Weissenberger V y Ploetz J 1990 *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** 378.
- [53] Jones R V y Richards J C S 1973 *J. Phys.* **E6** 589.
- [54] Matey J R y Blanc J 1985 *J Appl. Phys.* **57** 1437.
- [55] Williams C C, Hough W P y Rishton S A 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 203.
- [56] Tortonese M, Barret R C y Quate C F 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 834.

- [57] Itoh T y Suga T 1994 *J. Vac. Sci. Technol.* **B12** 1581.
- [58] Henderson E, Haydon P G y Sakaguchi D S 1992 *Science* **257** 1944.
- [59] Ferrante J y Smith J R 1979 *Phys. Rev.* **B19** 3911.
- [60] Ohmi T, Miyashita M, Itano M, Imaoka T y Kawanabe I 1992 *IEEE Trans. Electron Devices* **DE-39** 537.
- [61] Rugar D y Hansma P 1990 *Phys. Today* 23.
- [62] Israelachvili J N y Tabor D 1972 *Proc. R. Soc. London* **A331** 19.
- [63] Albrecht T R, Grutter P, Horne D y Rugar D 1990 *Proceedings of the STM'90/NANO I Conference*, Baltimore, MD, Julio 23-27.
- [64] Mate C M, McClelland G M, Erlandsson R y Chiang S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1942.
- [65] Miyamoto T y Kaneko R 1991 *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** 1336.
- [66] Williams C C, Hough W P y Rishton S A 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 203.
- [67] Martin Y y Wickramasinghe H K 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 1445.
- [68] 1. Rugar D, Mamin H J, Guethner P, Lambert S B, Stern J E, McFadyen I y Yogi T 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 1169.
- [69] Schönenberger C, Alvarado S F, Lambert S E y Sander I L 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 7278.
- [70] Schönenberger C y Alvarado S F 1990 *Z. Phys.* **B80** 373.