

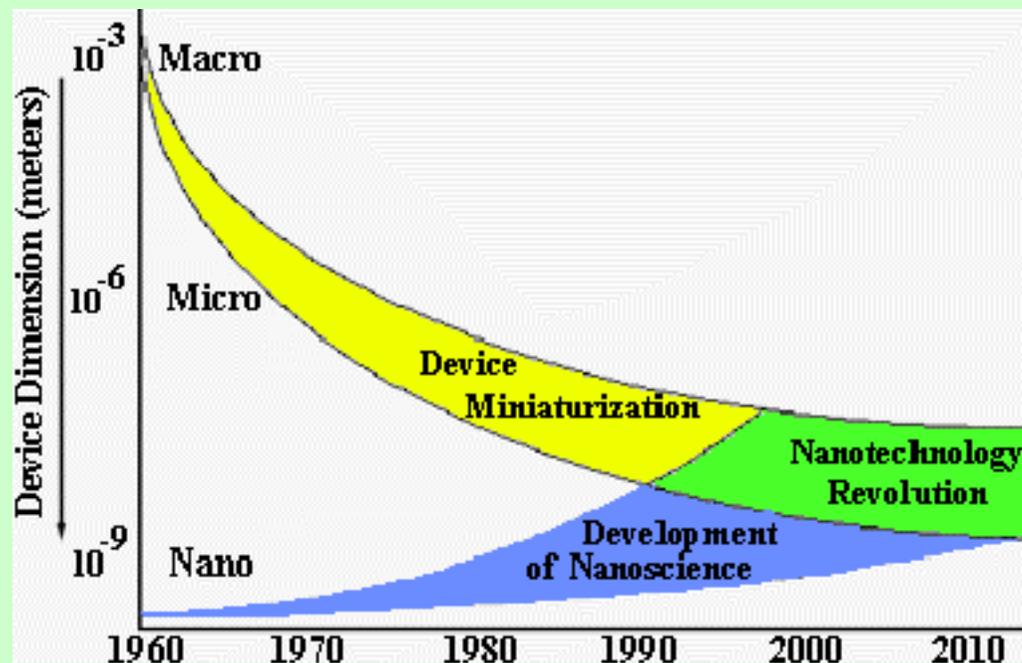
SPM (Scanning Probe Microscopies)

1981 – G. Binnig H.Rohrer (IBM – Zurich) (Premio Nobel de Química – 1986): Scanning Tunneling Microscope (STM)

- * Imágenes de objetos a nanoescala (estudio de propiedades de superficies a nivel atómico).
- * Se barre una “punta” aguda (“probe”) sobre una superficie (dist. del orden de nm ó Å); la interacción “punta/muestra” provee una imagen topográfica 3-D de la sup. a nivel atómico.
- * Movimiento de la punta: Tecnología de piezoeléctricos
- * “Familia” de técnicas: STM – AFM (Atomic Force Microscopy)
- * Muestras conductoras o no-conductoras.
- * El desarrollo ha sido el evento más importante en el campo de la ciencia de superficies a nivel atómico y molecular.

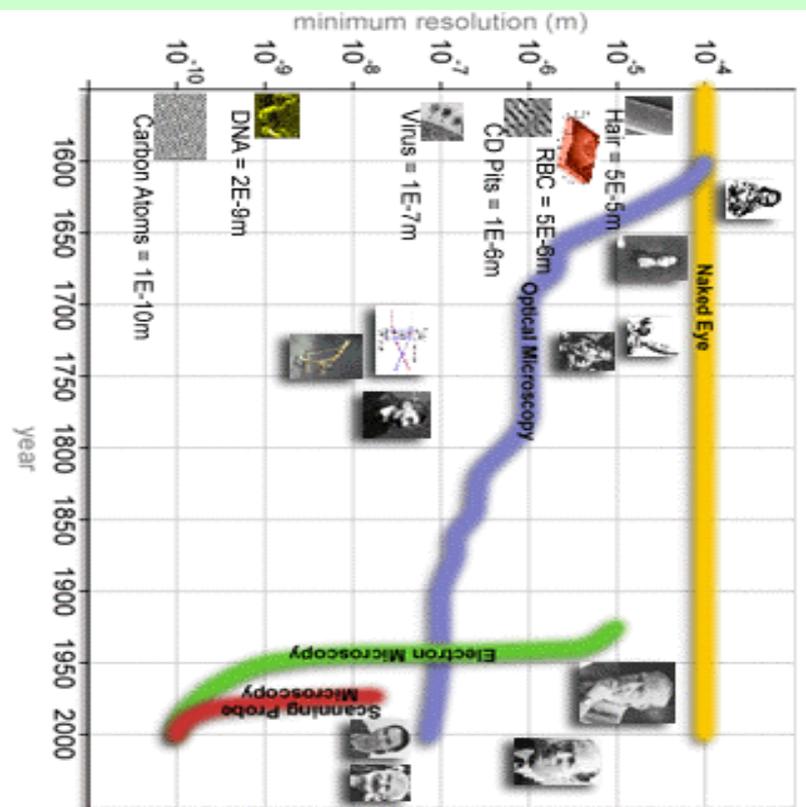
1950/60: Miniaturización de dispositivos desde la escala de mm a μm : Efectos superficiales e interfaciales se hacen dominantes.

Nanociencia y Nanotecnología: Nueva era tecnológica. Manipulación de nanoestructuras (movim.de átomos y moléc. en una superficie): control de at. y molec. en estructuras muy pequeñas. Capacidad tecnológica p/developar nuevos materiales y procesos avanzados a escala molecular y/o atómica. (Inv.y desarrollo, control de calidad en industrias como semiconductores y biotecnología)



Microscopy Instrument	Resolution Limit	Improvement in Magnification
Human eye	25 μm	10^2
Optical Microscope (1600)	0.25 μm	10^3 to 10^4
Electron Microscope (1930)	10 μm or 1 \AA	10 to 100
STM (1982)	0.1	
AFM (1985)	0.1	

Maximum magnification so far
 10^7 to $10^8 \times$



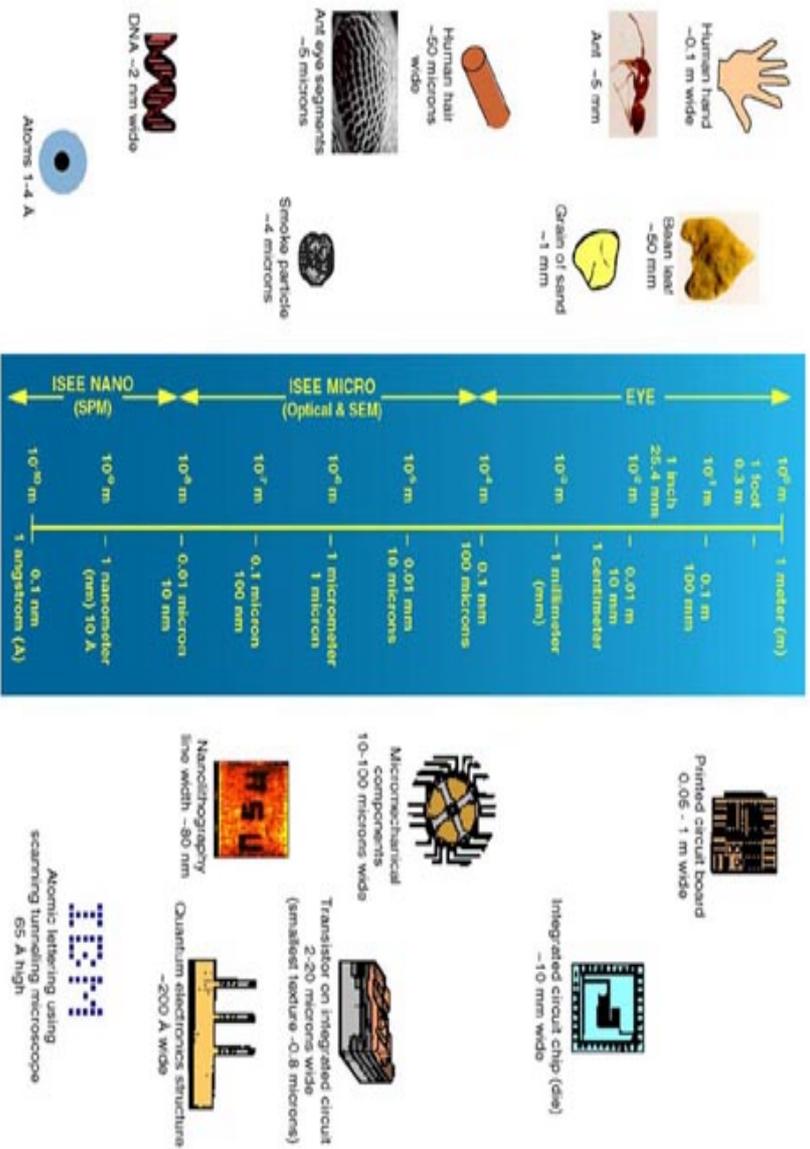
THE VISUAL LEARNING PIPELINE

Remote Visualization Learning

Natural

Pipeline

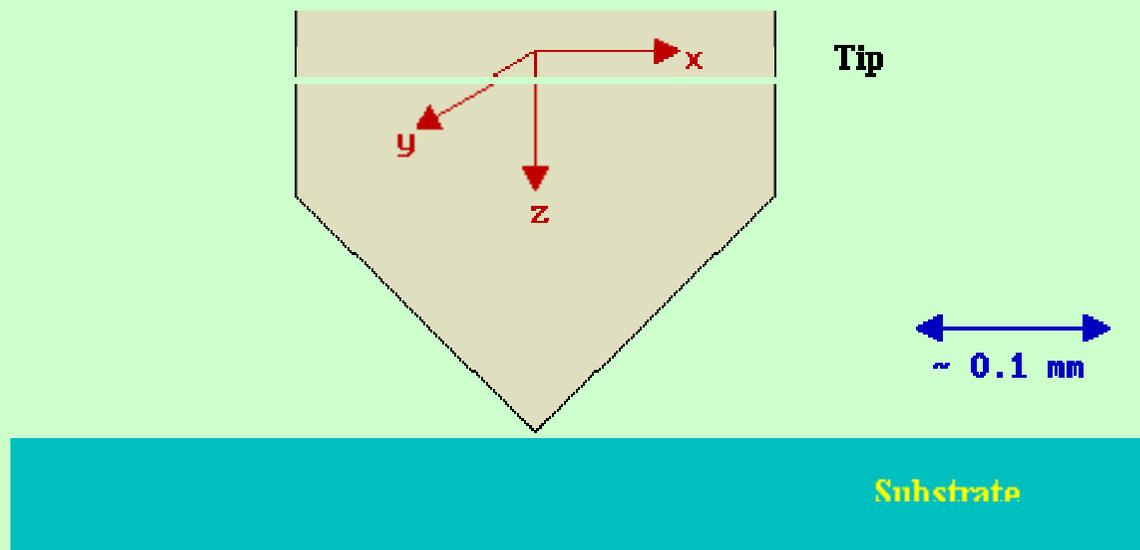
Manmade



Discovery Innovation Design

Principios básicos de las técnicas SPM

-Barrido de una “probe” (punta metálica en STM) sobre la superficie; se monitorea alguna “interacción entre la punta y la muestra”). ***STM**: Corriente túnel (punta/muestra muy próximas, no en contacto físico). ***AFM**: Fuerzas de van der Waals: Repulsión de corto alcance (modo “contacto”) o Atracción de largo alcance (modo “non-contact”).



-Punta: Muy aguda (idealmente, un átomo); controlada dentro de 0,1 Å !!!

STM

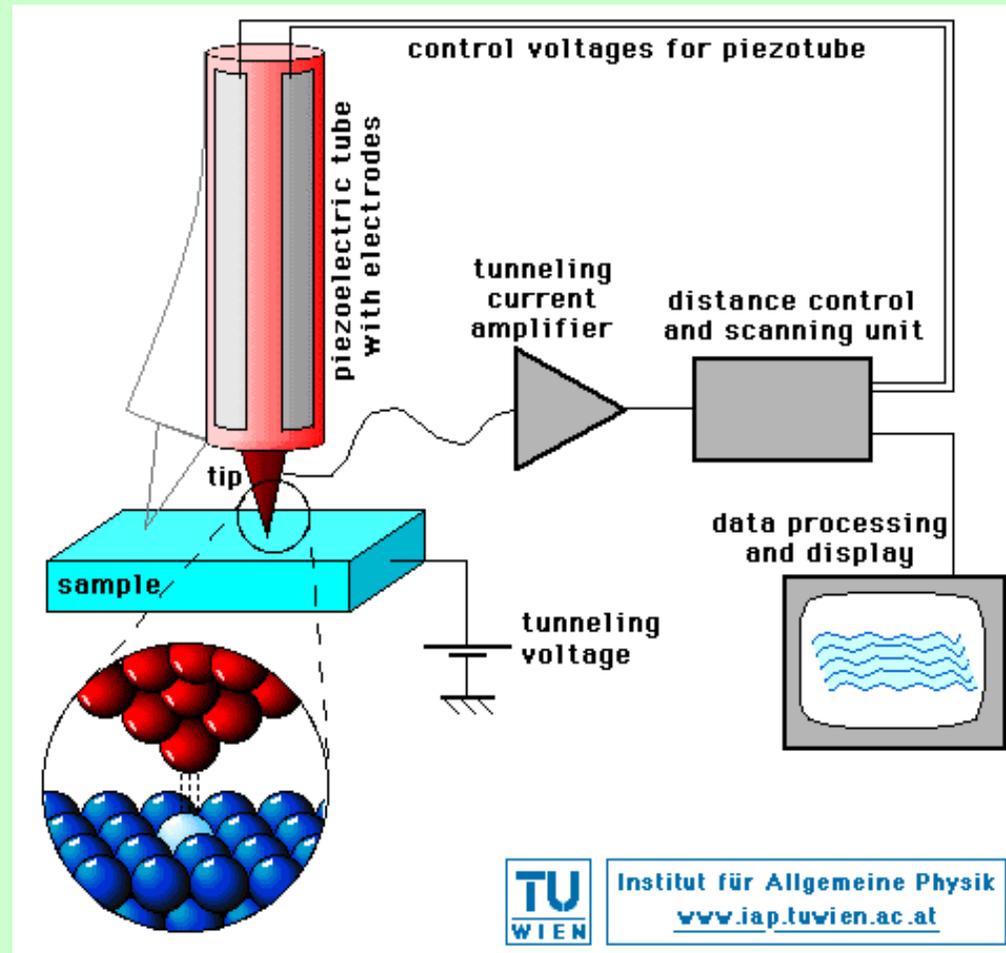
Punta: Montada sobre un tubo piezoeléctrico (movimiento muy pequeño aplicando un voltaje al piezoeléct.; x-y-z).

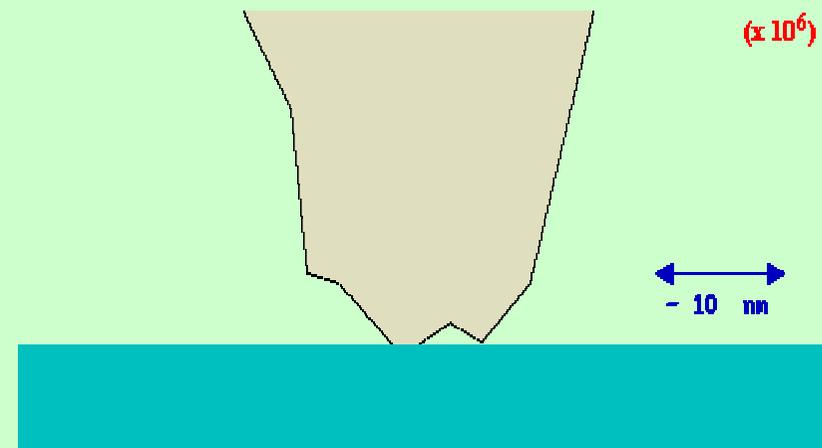
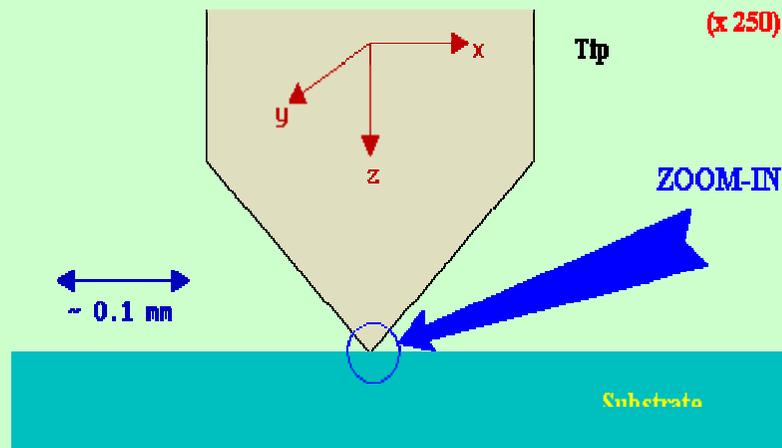
Electrónica: Controla la posición de la punta; la corriente túnel y la altura se mantienen constantes, mientras se barre una peq. área de la superficie

Se registra el movimiento y se obtiene una imagen de la topografía de la superficie.

*Buena aislación vibracional;

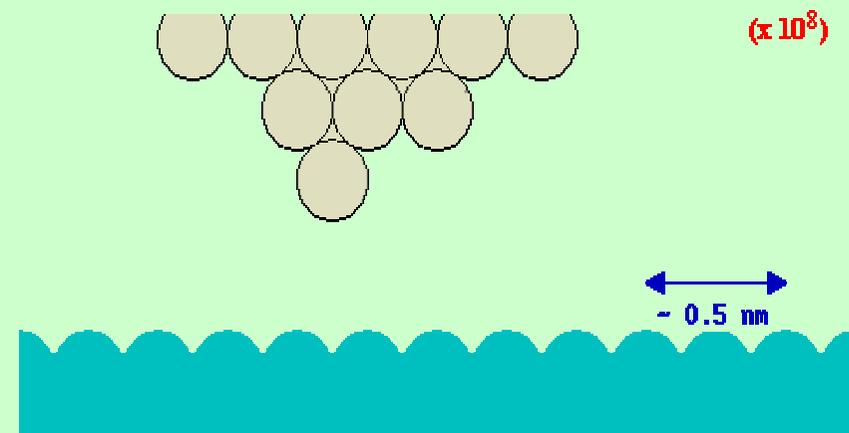
*Dispositivos posicionadores piezoeléctricos muy sensibles





La parte más cercana de la punta mostrará una cierta estructura, con una variedad de caras crist. (policristal).

A escala atómica, existe una probabilidad razonable de que termine en una punta verdaderamente atómica.

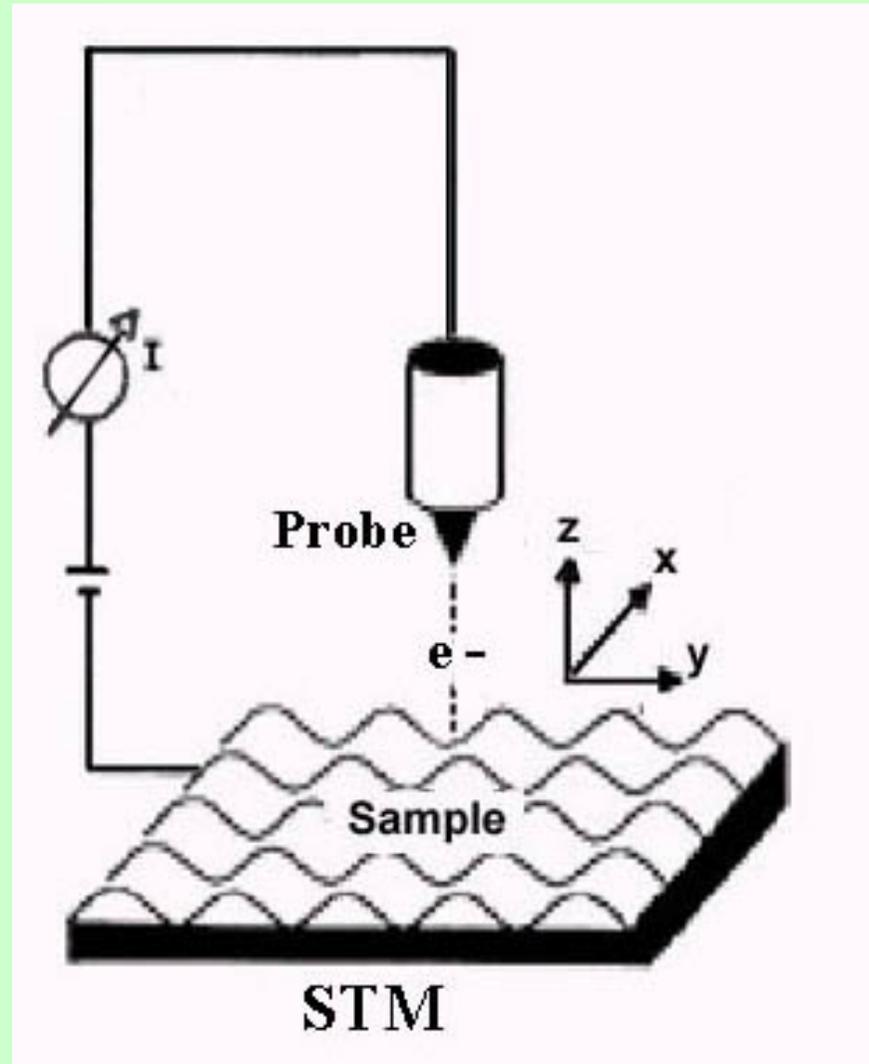


STM

*Efecto túnel mecánico-cuántico ($I \approx \text{nA}$).

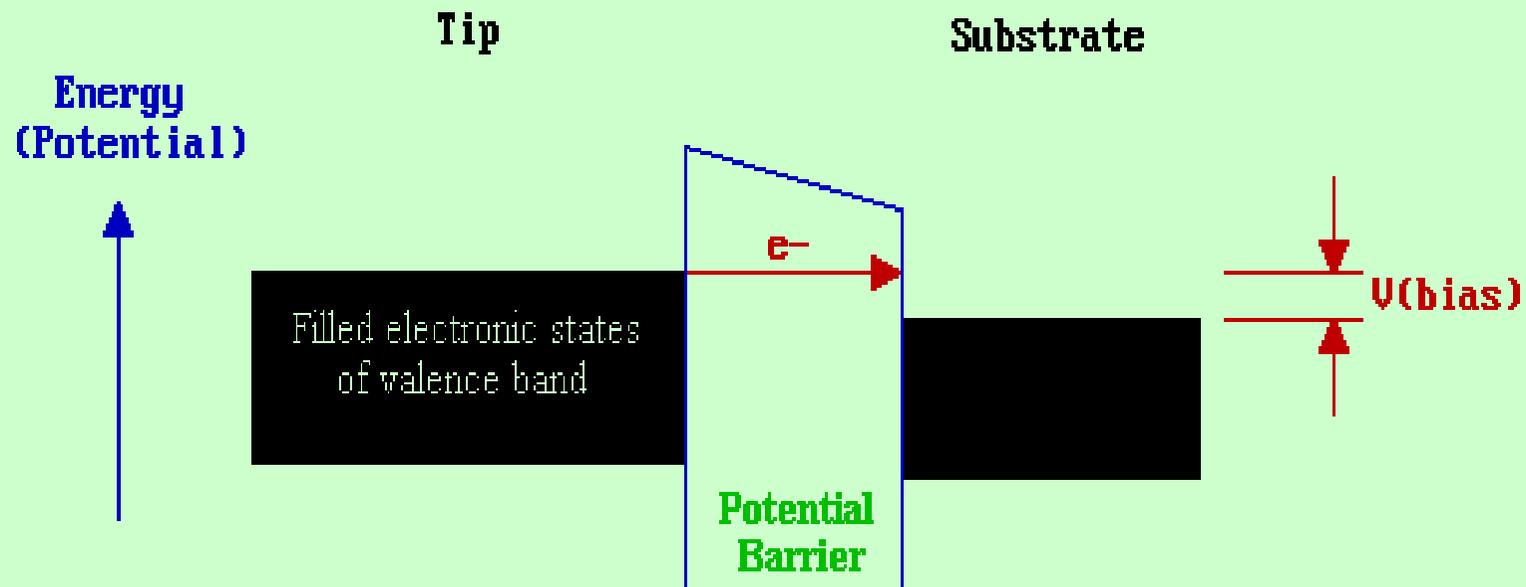
*Cuando los átomos de la punta y de la muestra están suficientemente próximos, los electrones pueden pasar de uno a otro lado aún cuando no tengan suficiente energía para “saltar” entre ellas (los electrones pueden atravesar la región prohibida clásicamente)

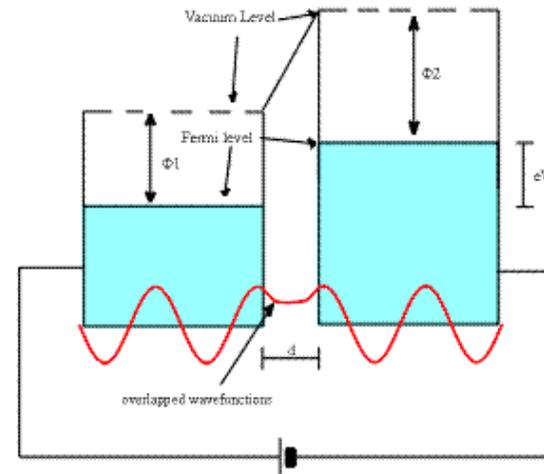
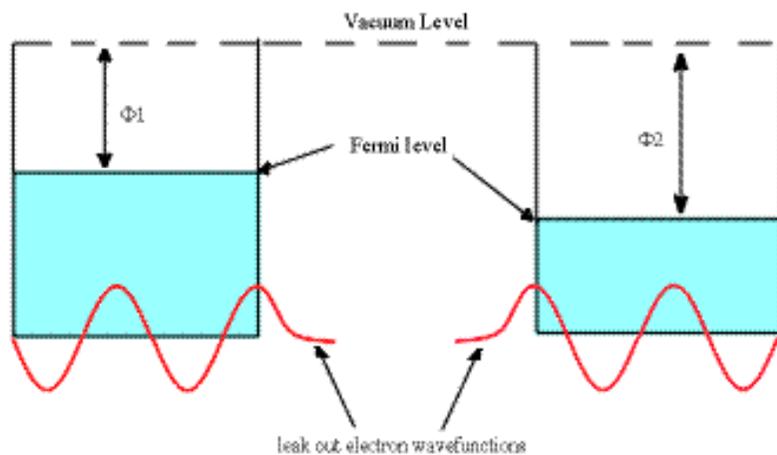
*Materiales conductores electrónicos
Puntas: W, aleación Pt-Ir (etching electroquímico; cortados)



STM: Se aplica una diferencia de potencial entre la punta y la muestra (“bias potential”) para que los electrones puedan atravesar por efecto túnel (suponiendo que la distancia es suficientemente pequeña)

La probabilidad túnel depende exponencialmente de la distancia de separación entre la punta y la superficie, por lo que es altamente sensible a dicha separación.



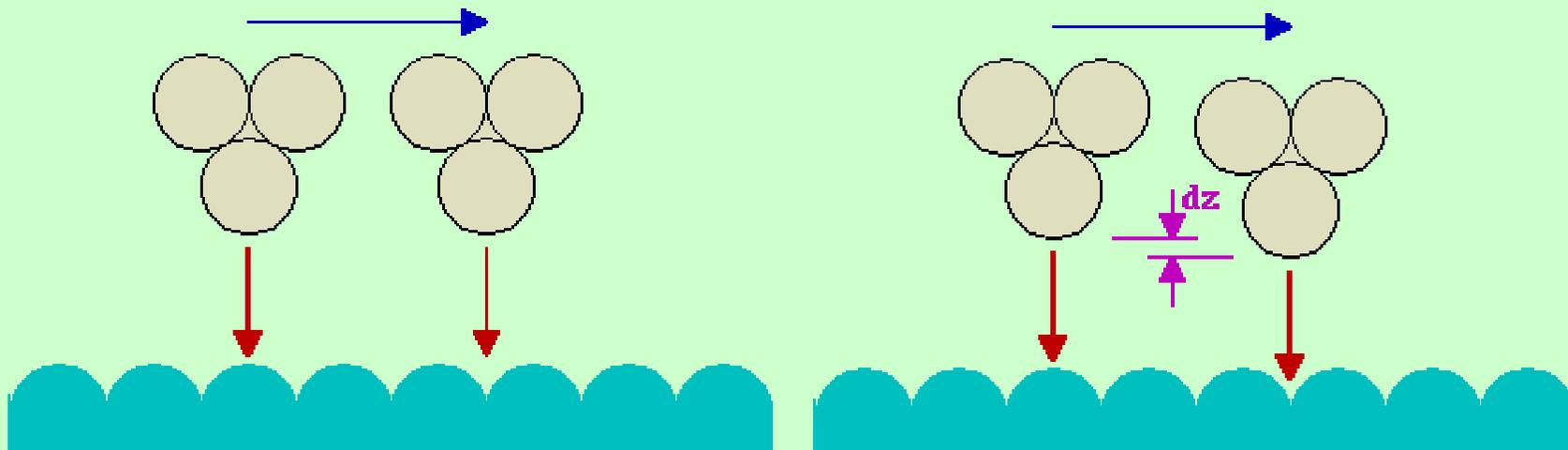


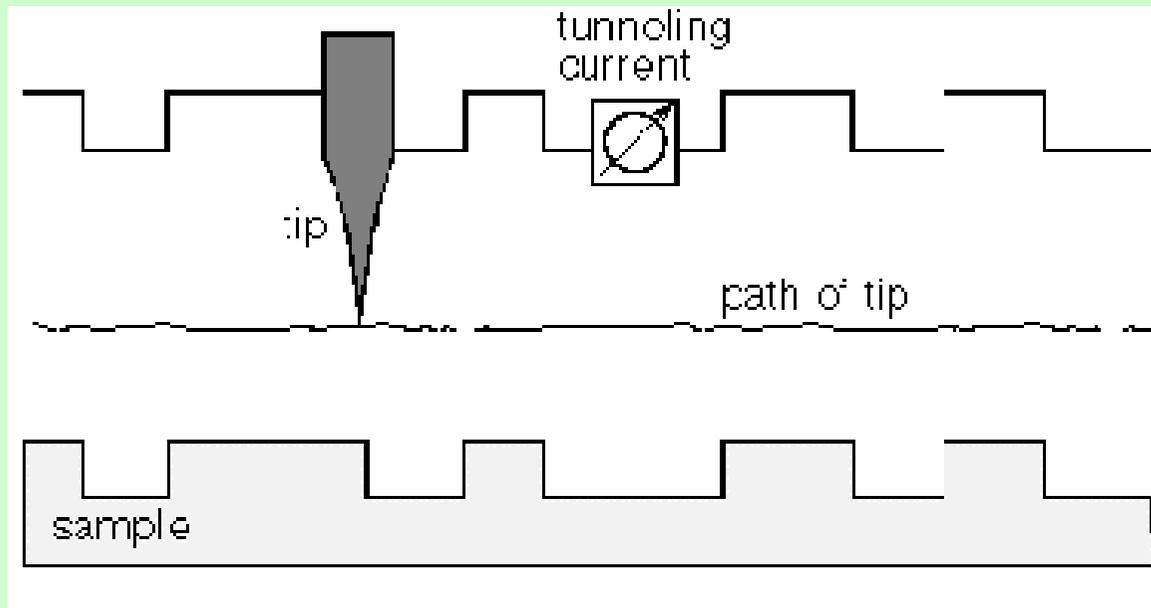
El origen de la corriente túnel se debe a las propiedades de onda de las partículas (electrones) en la MC (hay una probabilidad no nula de que pase a la región prohibida y reaparezca del otro lado de la barrera). Si dos conductores están muy cerca, sus funciones de onda se superponen. La caída de las funciones de onda electrónicas (en el nivel de Fermi) tienen una longitud de caída exp. característica $K = (2m\Phi)^{1/2}/\hbar$ [Φ = función trabajo; altura de la barrera]. Cuando se aplica un voltaje pequeño V , el solapamiento de las funciones de onda electrónicas permite el túnel cuántico [$I \approx \exp(-2Kd) > 0$]. La corriente depende de d , Φ y la densidad local de estados electrónicos. Si d aumenta 1Å, I disminuye en un factor 10!!! (Altísima sensibilidad vertical: Resolución atómica). STM no obtiene las posiciones nucleares directamente, mide densidades electrónicas.

La imagen de la topografía superficial se puede llevar a cabo de dos formas:

*Modo de altura constante (se monitorea la corriente túnel a medida que la punta se barre (en x , y) a altura (z) constante; paralelo a la superficie). Hay una variación periódica de d . Se grafica I vs. Posición de la punta (x , y).

*Modo de corriente constante (la corriente túnel es mantiene constante a medida que la punta barre la superficie. La altura se ajusta (por los piezoeléctricos) para que $I = \text{cte}$, y la punta se mueve hacia arriba/abajo en el barrido. Se grafica la altura de la punta (voltaje del piezo) vs. Posición de la punta (x , y).



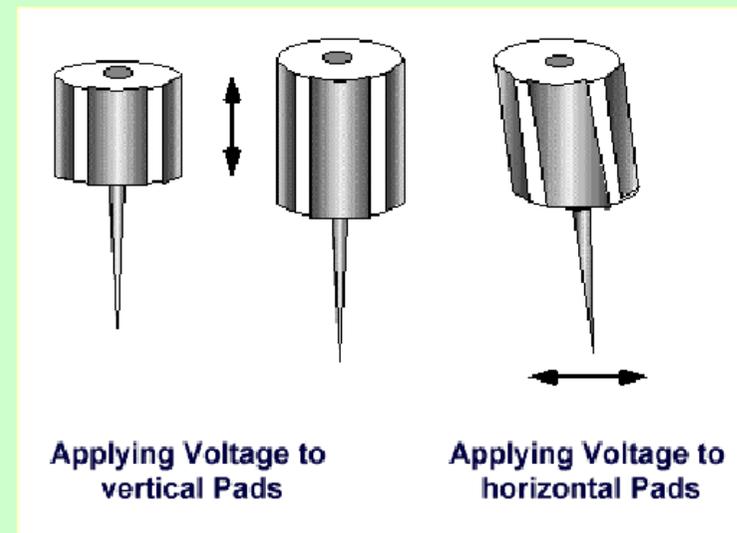
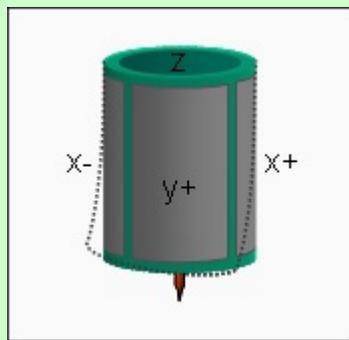
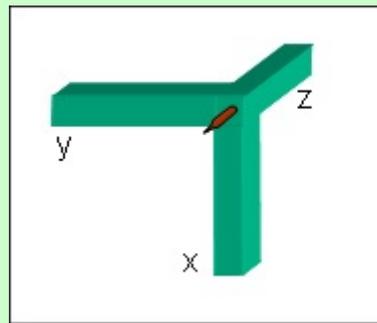
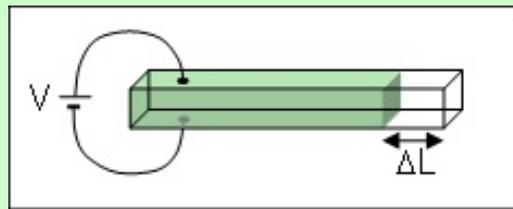


El modo de altura constante es más rápido (el sistema no tiene que mover el scanner hacia arriba/abajo. Provee inf. útil sólo para sup. relativamente “lisas”. El modo de corriente constante puede medir superficies irregulares con alta precisión, pero es más lento

Imagen: es un mapa topográfico de la muestra. I túnel: densidad electrónica de estados en la superficie. **STM**: Obtiene el número de estados electrónicos ocupados (o desocupados) cercano a la energía de Fermi, en un int. de energía determinado por el potencial de “bias”: Mide superficies de probabilidad túnel constante.

Sistema de barrido (Scanner)

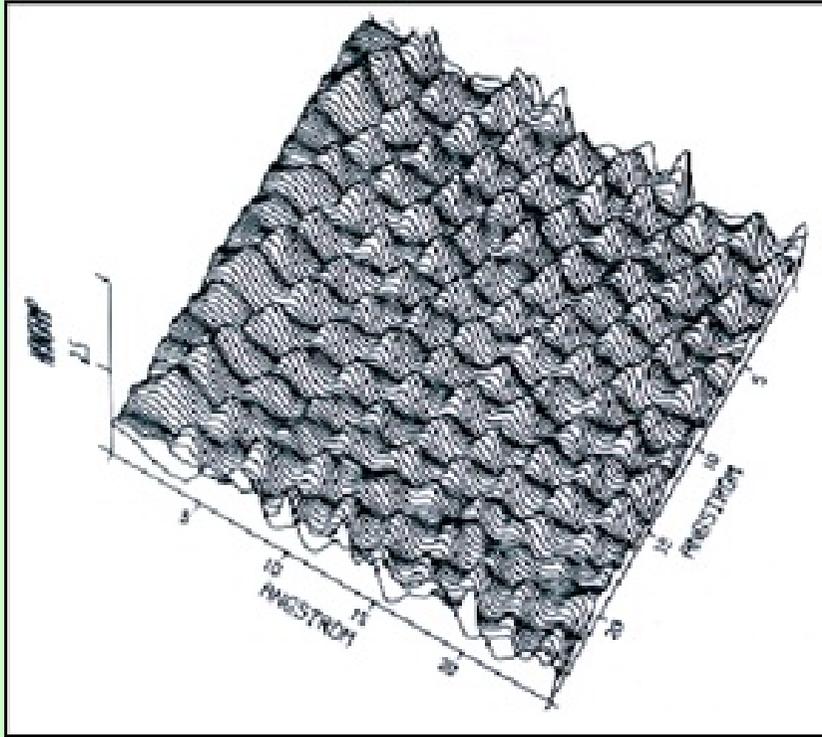
No existen motores (sistemas) mecánicos capaces de alcanzar movimiento reproducible y preciso a escala atómica. Se emplea el fenómeno de “piezoelectricidad” (Cambio de longitud con el potencial). Ajustando el potencial de los piezoeléctricos, se puede regular la distancia punta/muestra y efectuar además el barrido x – y (en distintos rangos). Scanner: Titanato de circonio y plomo (PZT) (material cerámico sinterizado). Rangos: 0,1 nm/V hasta 300 nm/V. En microscopios modernos, se emplea una geometría de tubo.



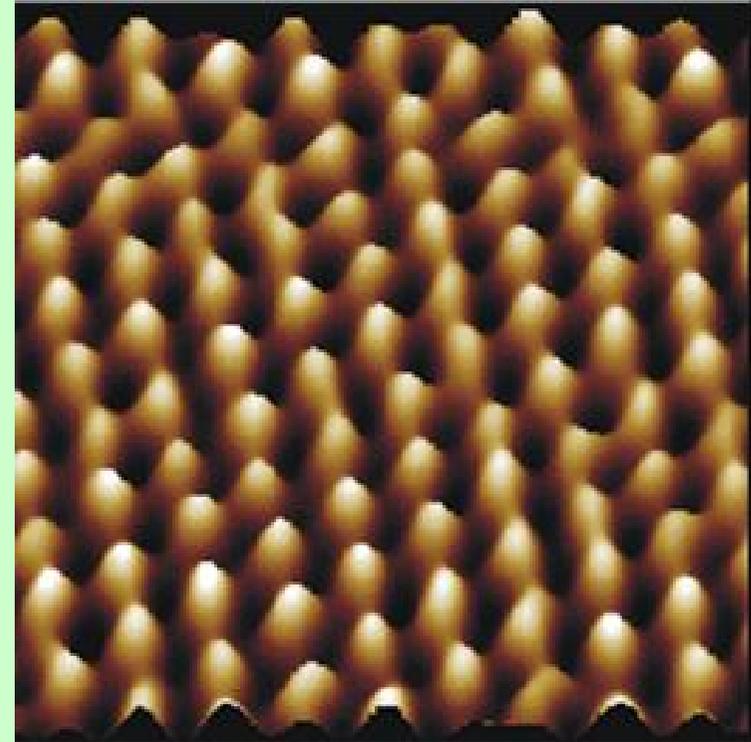
STM - RESUMEN

- *Se obtiene estructura superficial y prop. electrónicas a escala atómica.
- *Debido a la relación exponencial entre I y d , la corriente es extremadamente sensible a la distancia (variaciones de 0,001 nm pueden ser detectadas a I cte.
- *Se puede obtener topografía superficial con altísima resolución (0,01 nm vertical; 0,2 nm lateral).
- *Ya que los electrones pasan por efecto túnel de estrados ocupados en la punta a estados desocupados en la muestra (o viceversa), las imágenes STM representan contornos de densidad local de estados en las cercanías del nivel de Fermi.
- *La información puede ser obtenida en el espacio real (permite resolver defectos locales como por ej. escalones atómicos o dislocaciones).
- *Las mediciones pueden hacerse bajo condiciones ambientes (también agua) y no están restringidas a ultra alto vacío.
- *También puede obtenerse información “espectroscópica” midiendo la corr. túnel en función de la separación punto/muestra o del voltaje de “bias”.
- *Costo accesible.

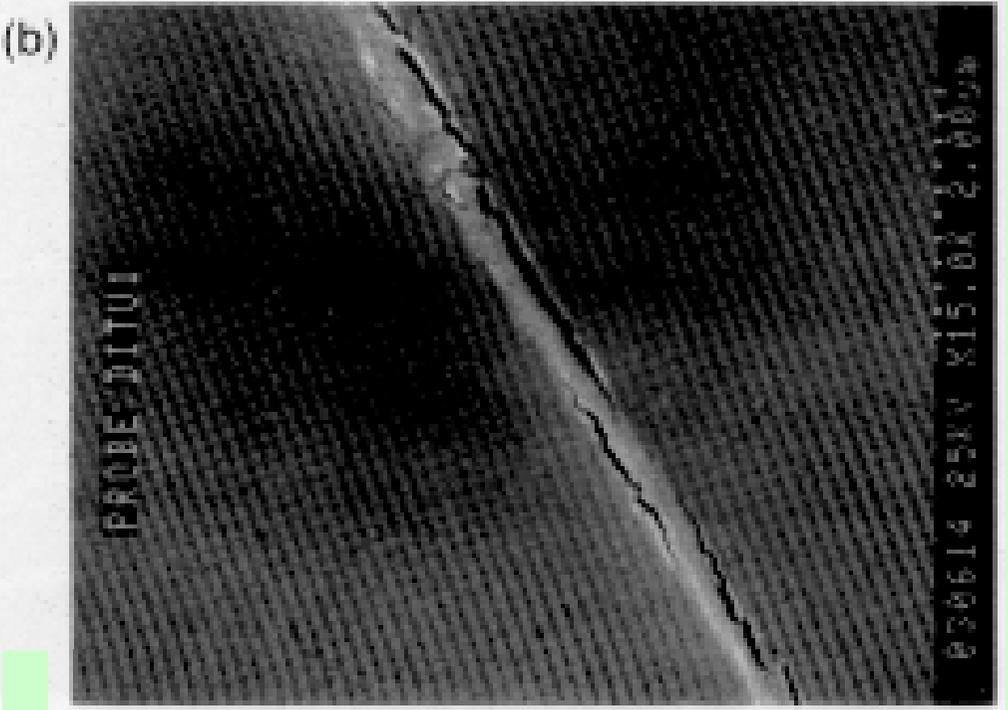
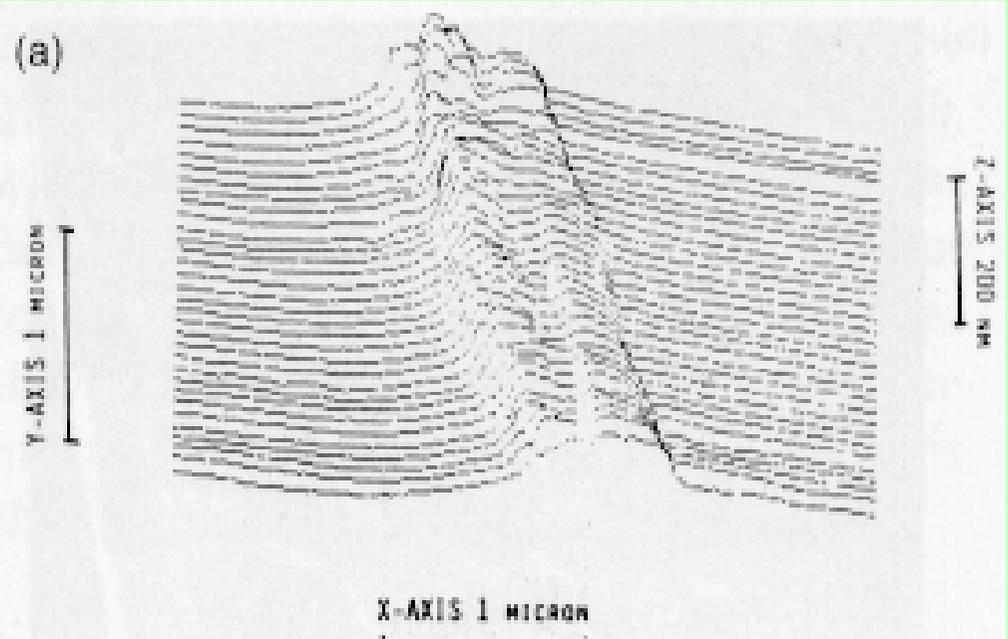
STM – Ejemplos de aplicación



Line scan image of graphite surface. Each bump corresponds to a single carbon atom. The size of the image is only 3 nm ' 3 nm.



Perspective color view of graphite surface

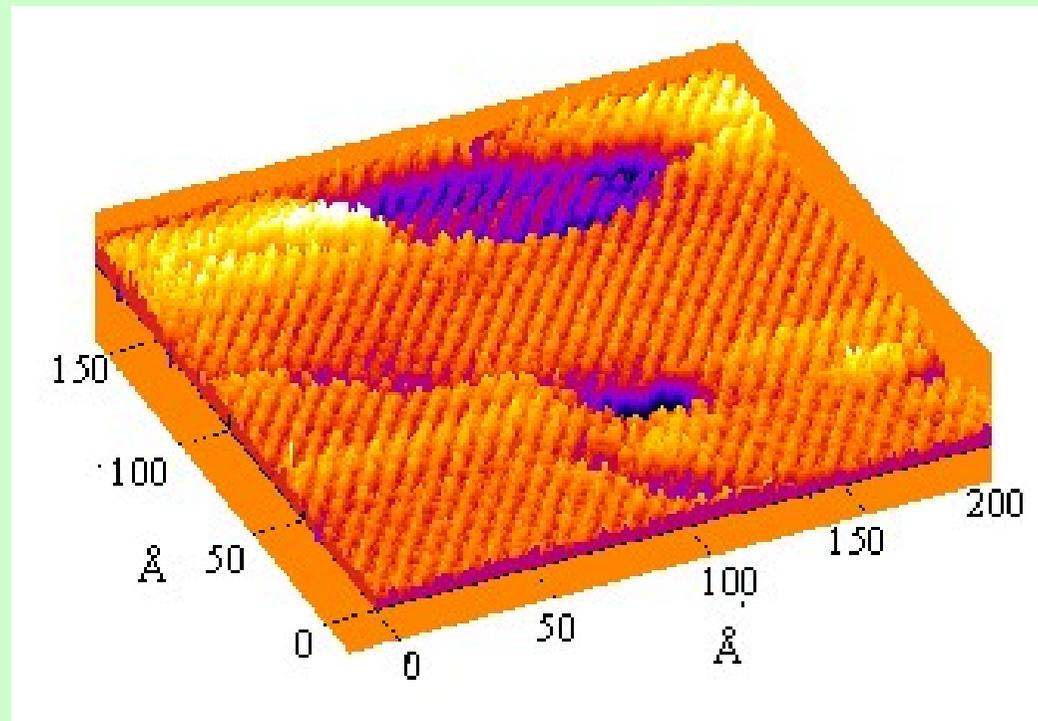
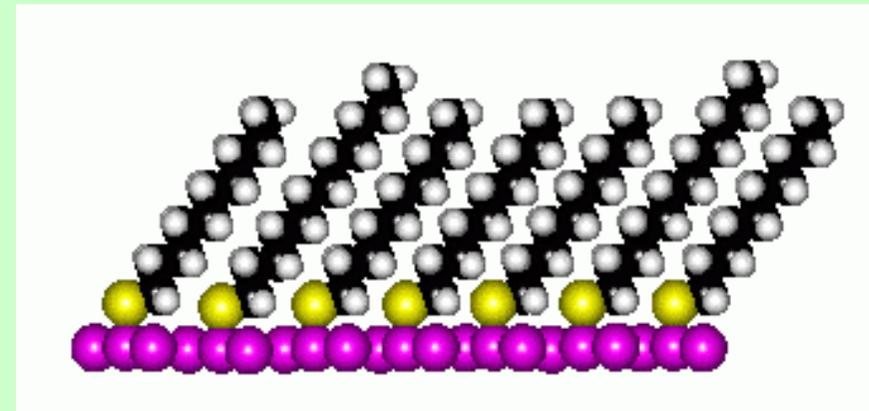
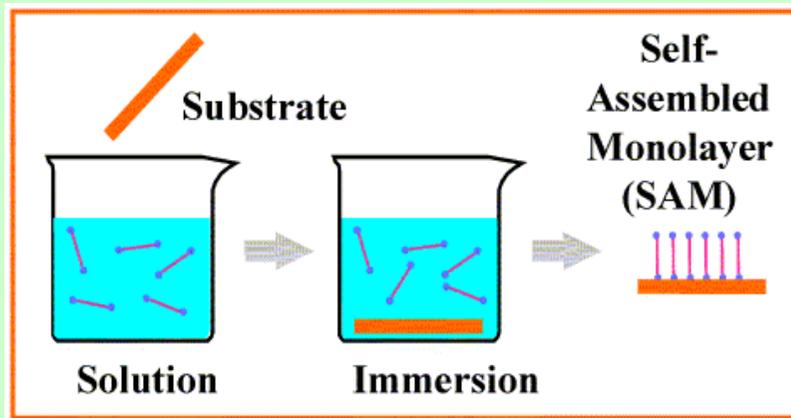


STM – Sustrato de Al para depositar una película magnética para disco rígido.

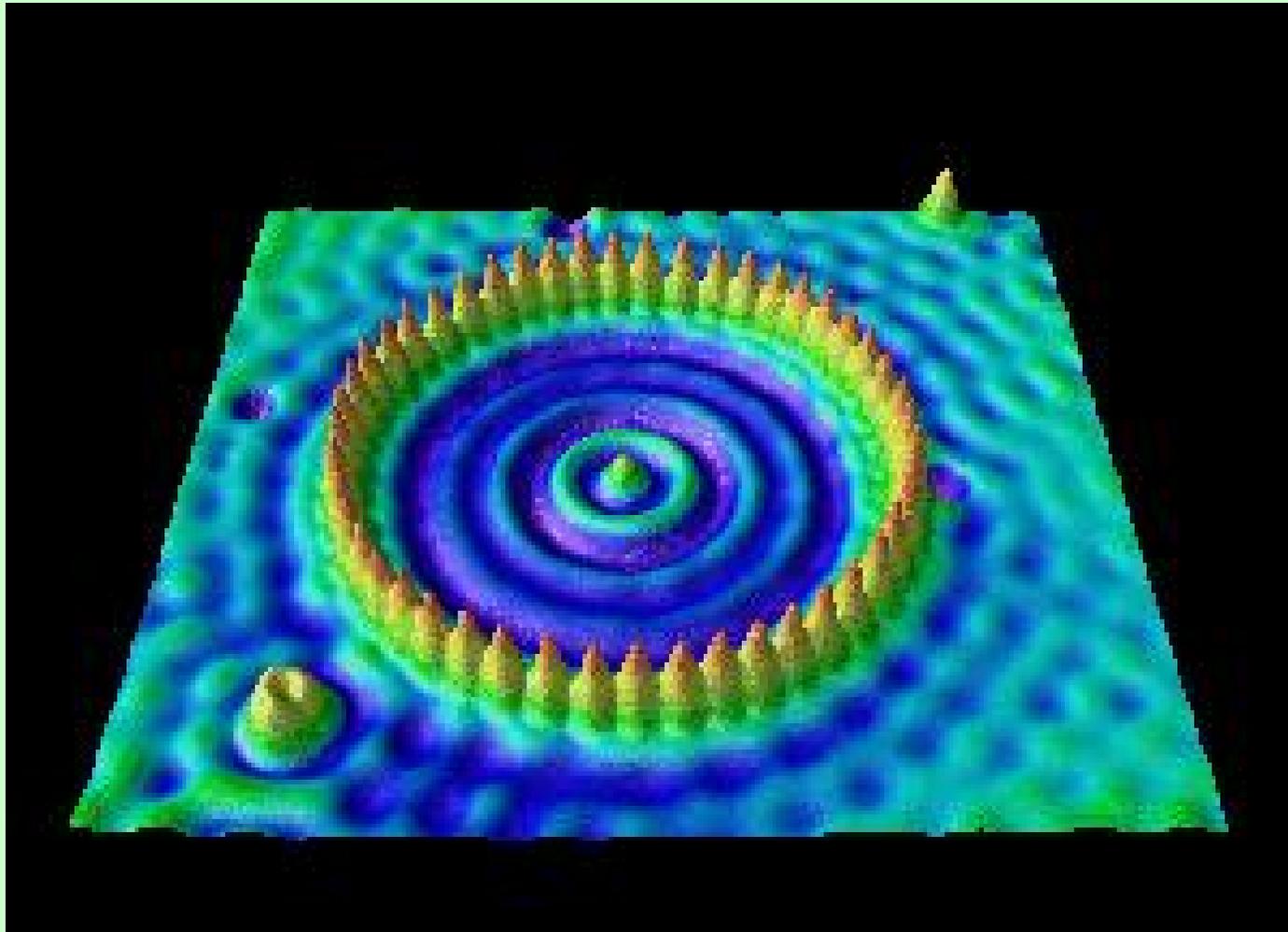
SEM

EQUIPOS SPM





Monocapas autoensambladas (SAM, self-assembled monolayer) (dodecanotiol sobre Au(111))



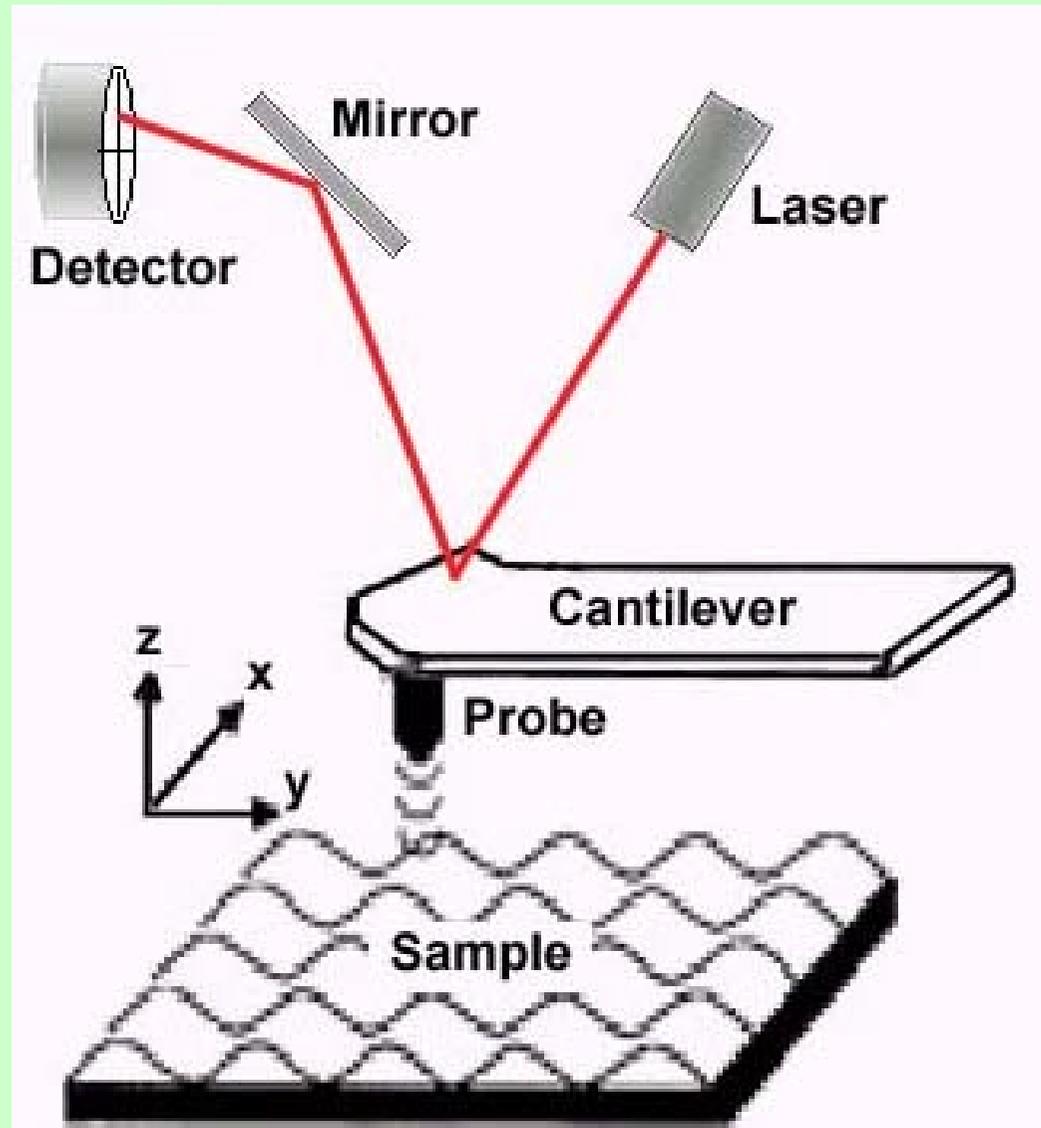
Átomos de Hierro adsorbidos sobre Cu(111) formando un “corral cuántico” (4K). 14,3 nm de diámetro. La imagen es un contorno de densidad local de estados electrónicos.

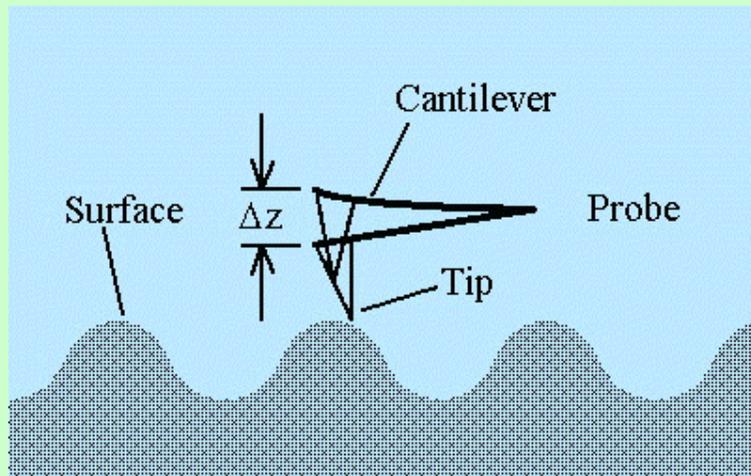
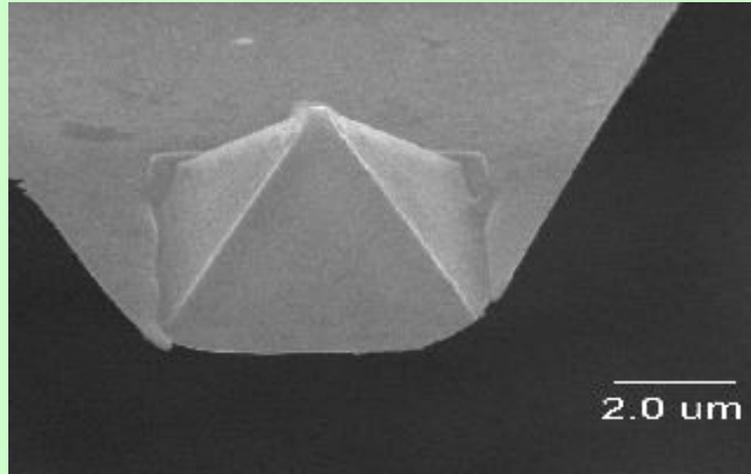
SPM – Una familia de instrumentos relacionados

- (1) Scanning Tunneling Microscope - STM
- (2) Atomic Force Microscope - AFM
- (3) Force-Modulated AFM
- (4) Lateral Force Microscope - LFM
- (5) Magnetic Force Microscope - MFM
- (6) Scanning Thermal Microscope - SThM
- (7) Electrical Force Microscope - EFM

- **STM;** Interacción: Corriente túnel; Información: Topografía 3-D, tamaño, forma y periodicidad de los aspectos superficiales; rugosidad superficial. Estructura electrónica y posible identidad elemental.
- **AFM (contacto o contacto intermitente) :** Interacción: fuerzas interatómicas e intermoleculares; Información: Topografía 3-D, tamaño, forma y periodicidad de los aspectos superficiales; rugosidad superficial.
- **AFM (modulación de fuerza) :** Interacción: fuerzas interatómicas e intermoleculares; Información: Dureza y elasticidad superficial en distintos puntos de la superficie.
- **LFM (Lateral Force Microscope) :** Interacción: fuerzas de fricción; Información: Diferencias de adhesión y fricción en distintos puntos de la superficie.
- **MFM (Magnetic Force Microscope) :** Interacción: fuerzas magnéticas; Información: Tamaño y forma de caract. Magnéticas. Fuerza y polaridad de campos magnéticos en diferentes puntos de la superficie.
- **SThM (Scanning Thermal Microscope) :** Interacción: transferencia de calor; Información: Diferencias de conductividad térmica entre dist. puntos de la sup.
- **EFM (Electrical Force Microscope) :** Interacción: fuerzas electrostáticas; Información: Gradientes de campo eléctrico sobre la superficie debido a concentración de dopantes.

AFM (Atomic Force Microscope)





Modos de operación:

Modo “contacto”(CM) La punta “toca” la muestra (fuerza repulsiva; 10^{-6} - 10^{-9} N)

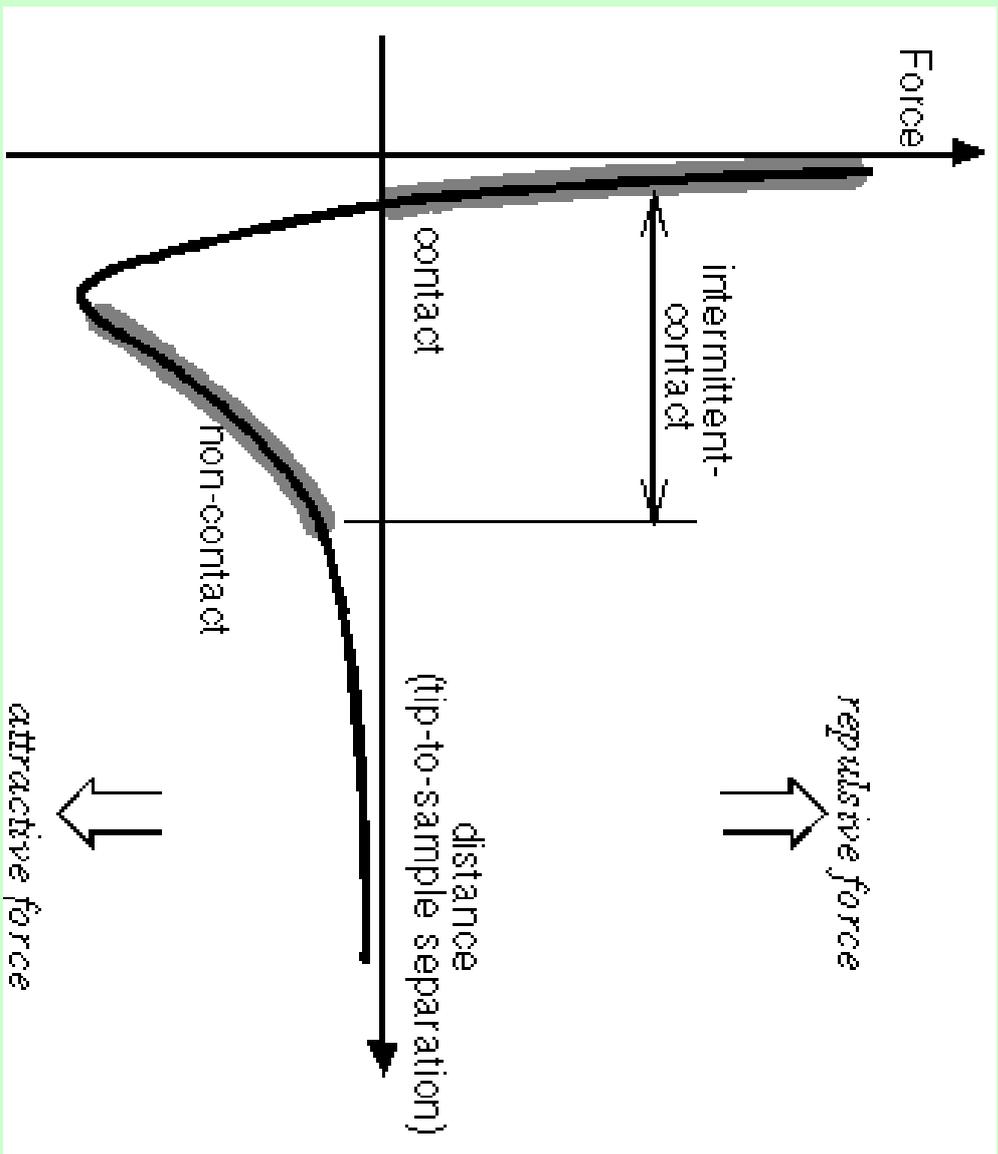
(También se puede hacer a fuerza constante o a distancia constante)

#Modo “no-contacto”(non-contact mode) (Distancia punta/muestra: 10-100 nm).

Fuerza débil atractiva: 10^{-9} - 10^{-12} N).

El cantilever se hace vibrar lejos de la muestra (frec. ω_0). Cuando se acerca a la muestra, la frec.de resonancia cambia y disminuye la amplitud de vibración

Modo “contacto intermitente”(“tapping mode”). Se hace vibrar el cantilever por debajo de la frec. de resonancia. La amplitud de vibración aumentará cuando el tip se acerca a la muestra, hasta tocar la muestra (disminución de la frec. de vibración).



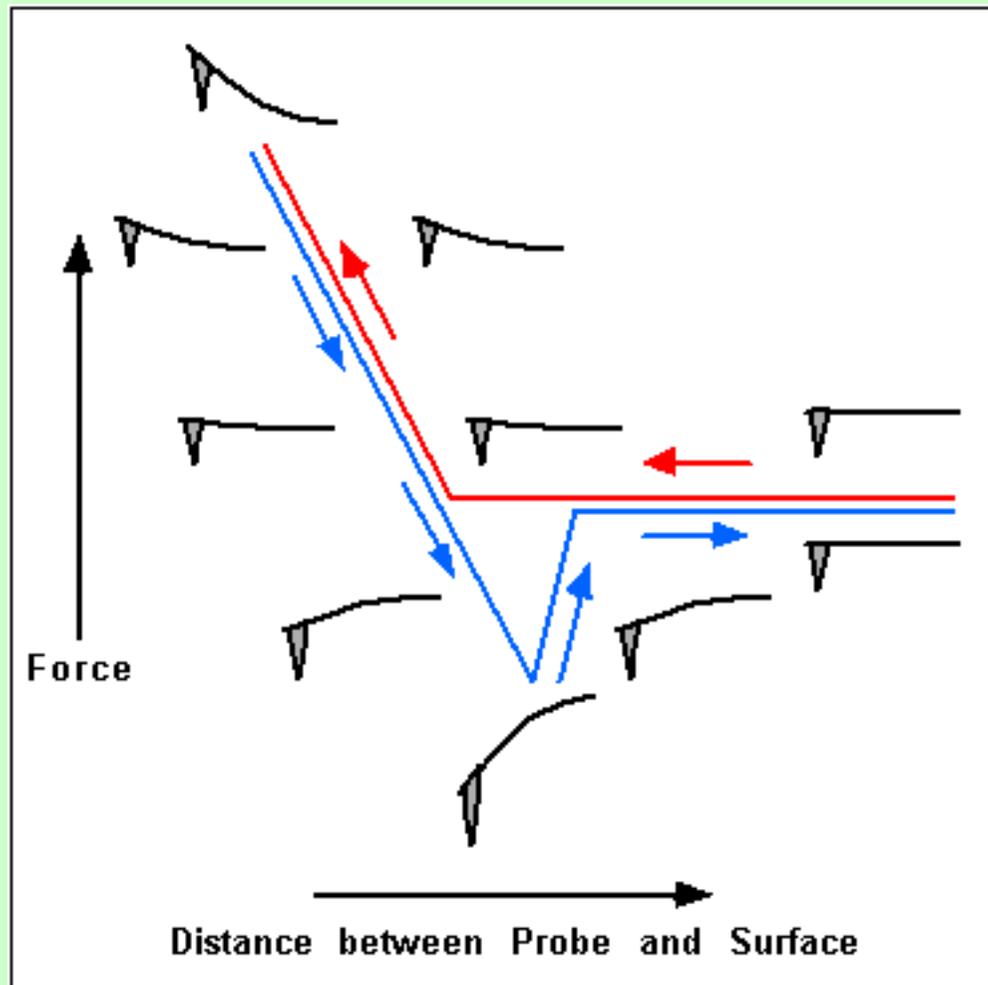
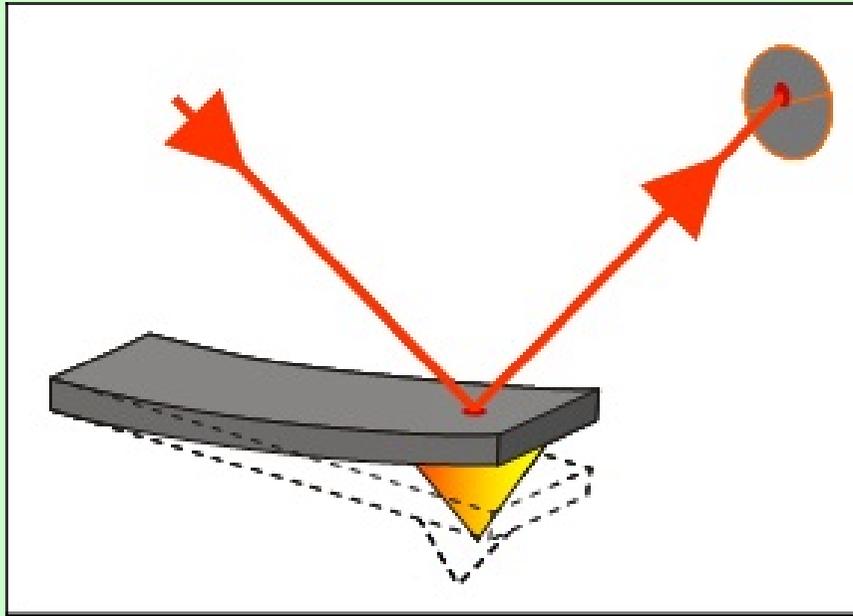
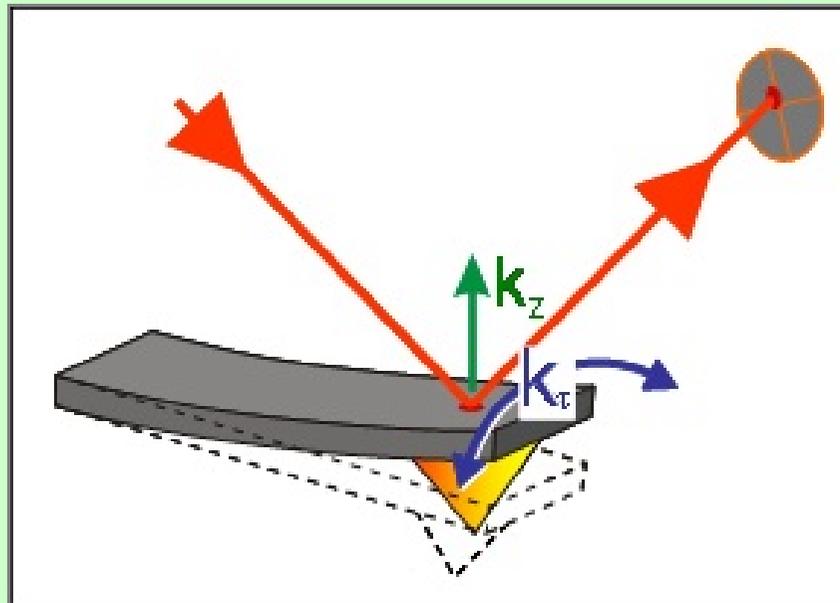


Diagrama Fuerza/distancia cuando se aproxima o aleja el "tip".

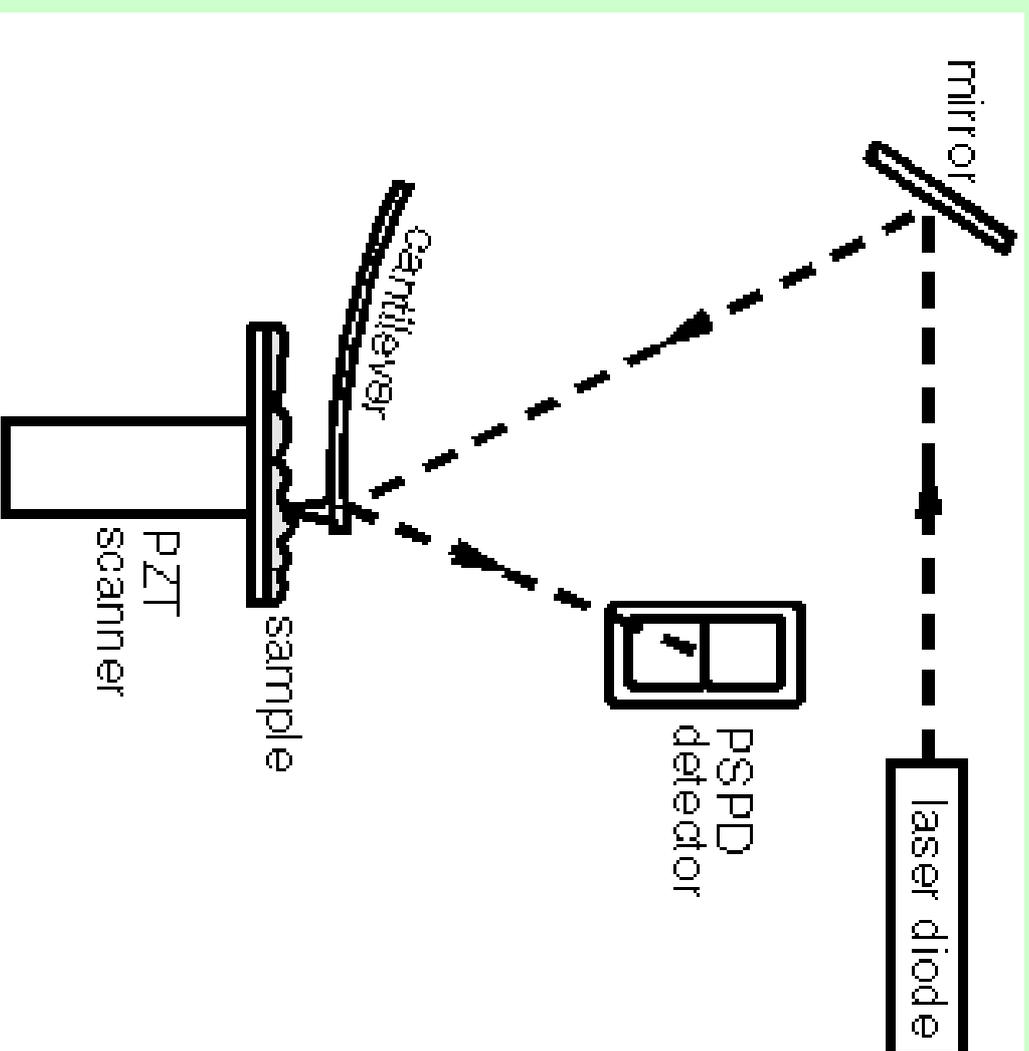


AFM – Modo “contacto”

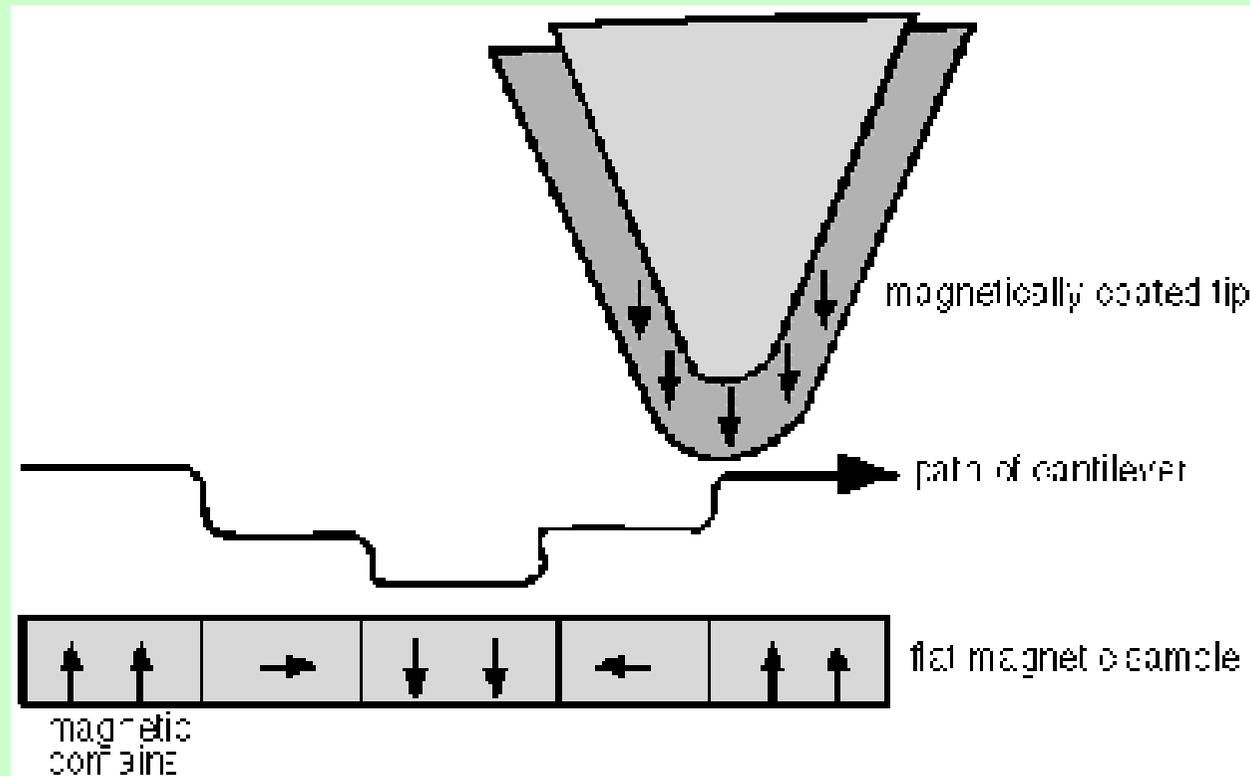


AFM – Modo de “fricción”

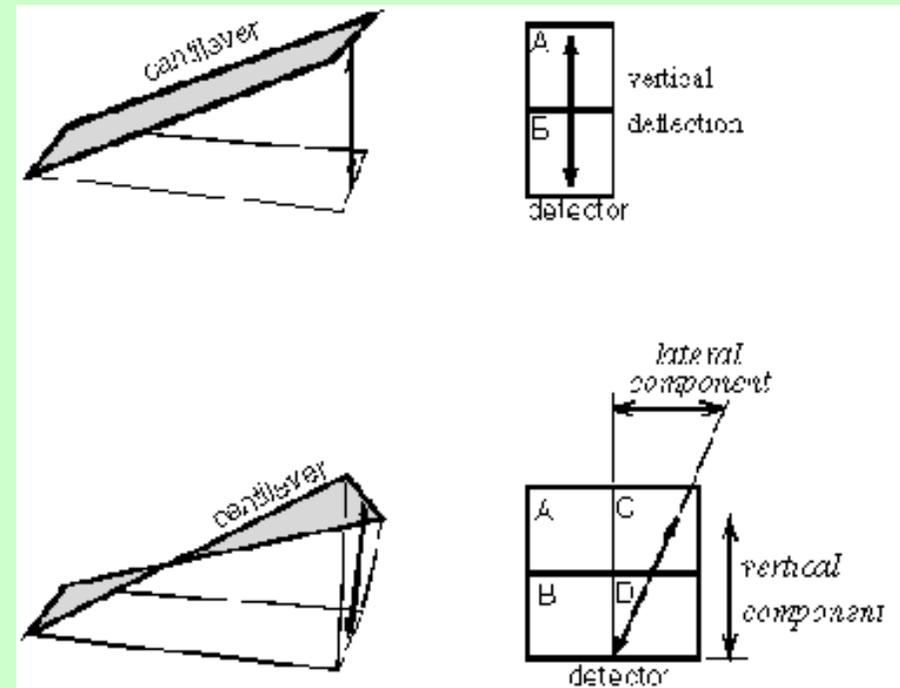
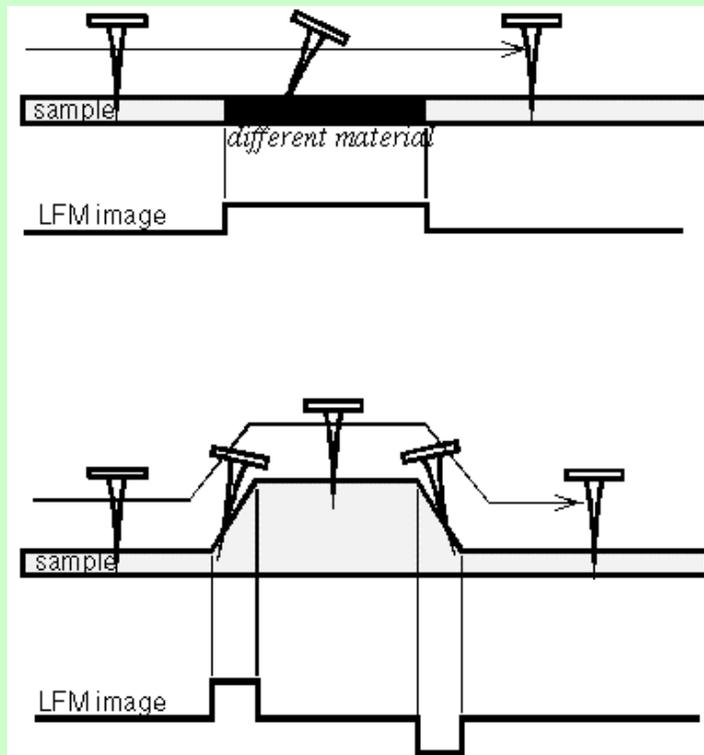
(mide no sólo la deflexión perpendicular a la superficie, sino también la torsión del cantilever resultante de una componente de fuerza lateral; fricción)



Magnetic Force Microscope (MFM). El tip está cubierto por material ferromagnético; non-contact mode; imágenes de dominios magnéticos (naturales o escritos”); información sobre la topografía y propiedades magnéticas de la superficie; domina uno u otro de acuerdo a la distancia (fuerza magnética mucho mayor que la de van der Waals).



Lateral Force Microscope (LFM): Mide deflexiones laterales (“twisting”) del cantilever debido a fuerzas laterales (fricción); imágenes de variaciones de fricción superficial debido a inhomogeneidades del material. Dos fuentes: cambios de fricción y cambio de pendiente (cuando encuentra una pendiente marcada): Se separan con AFM y LFM simultáneos



Force Modulation Microscope (FMM): Caracterización de las propiedades mecánicas de la superficie (adquisición simultánea con la topografía, AFM). El tip de barra en “contacto” a deflexión constante del cantilever (modo de fuerza constante de AFM) y se aplica una señal periódica (al tip o a la muestra). La amplitud de osc.del cantilever varía de acuerdo a las prop. Elásticas de la muestra. La imagen es un mapa de las propiedades elásticas.

