

Els microscopis d'efecte túnel i de forces atòmiques: finestres al món dels àtoms i molècules

Miquel Salmeron i Batallé *

Materials Science Division; Lawrence Berkeley Laboratory; Universitat de Califòrnia, Berkeley

Introducció

La curiositat humana per veure objectes cada vegada més petits ve probablement des del desvetllament de la consciència. Van haver de passar molts anys, tanmateix, fins que Galileo, l'any 1610, construís el primer microscopi òptic utilitzant dues lents, objectiu i ocular, que han permès veure objectes amb dimensions de l'escala de les cèl·lules, és a dir de més de mig micròmetre de mida (un micròmetre, abreujat μm és igual a 10^{-6} metres). Aquest límit o resolució està determinat de manera natural per les dimensions de la sonda utilitzada per mirar, que en aquest cas és la llum visible amb una longitud d'ona precisament d'aquestes dimensions. La contribució del microscopi òptic a quasi totes les branques de la ciència ha estat, i és encara, immensa. És un instrument versàtil, fàcil d'utilitzar i que opera pràcticament amb tota mena de materials i d'ambients.

La recerca d'eines més precises, amb més resolució, és equivalent a la recerca de sondes de mida més petita. La primera idea és utilitzar llum de longitud d'ona més curta, com els raigs X, que tenen dimensions de l'ordre de les distàncies atòmiques. Encara que aquesta forma de radiació electromagnètica es coneix des del seu descobriment per Röntgen, l'any 1895, el desenvolupament d'un microscopi de raigs X encara no ha fructificat en cap realització pràctica, tot i que avui dia, amb el desenvolupament de fonts intenses de radiació, com ara el sincrotró, i de les tècniques de fabricació microlitogràfica per fabricar lents i miralls, aquest objectiu s'està acostant ràpidament.

Hi ha dos tipus més de microscopis que han estat desenvolupats amb força èxit i que val la pena de mencionar aquí. L'un és el microscopi d'emissió iònica de camp, abreujat en la bibliografia científica internacional amb les sigles FIM —*field ion microscopy*. Aquest instrument utilitza àtoms d'heli com a sonda i per tant té la capacitat inherent de poder resoldre objectes de dimensions atòmiques, car la longitud d'ona de l'heli a temperatura ambient és de l'ordre d'un àngstrom (un

àngstrom, abreujat Å és igual a 10^{-10} m). És doncs capaç de produir imatges amb resolució atòmica dels punts de més curvatura de puntes d'agulles molt fines de metalls refractaris. Aquest meravellós instrument descobert per Müller (Müller, 1969) té malauradament, un ús limitat a materials refractaris i en ambients de buit moderat. Un altre microscopi, que es basa en la utilització d'electrons en lloc de llum, ha trobat un ús molt més generalitzat, tant en recerca sobre materials com en biologia. El gran poder de resolució dels microscopis electrònics es deu a la petita longitud d'ona associada amb els electrons d'energia pel damunt d'uns quants milers de volts. Tant en la variant d'emissió secundària (*secondary electron microscope*, SEM) com en la de transmissió (*transmission electron microscope*, TEM) es requereix un buit elevat per al seu funcionament ($< 10^{-6}$ torr). La resolució atesa avui en dia amb aquests instruments és de l'ordre d'unes desenes d'àngstroms en el cas del SEM, i de l'àngstrom en el cas del TEM. Així doncs, el TEM és capaç de resoldre distàncies atòmiques, tot i que en realitat el que les imatges mostren són projeccions de files d'àtoms quan el cristall és orientat adequadament respecte del feix d'electrons. A la vegada, cal que els materials estudiats puguin resistir el bombardeig d'electrons d'alta energia (≈ 100.000 volts). Per això, en aplicacions biològiques calen tècniques especials de preparació. No discutirem més aquí aquests microscopis que tenen les seves àrees especials d'aplicació.

L'any 1982, un grup d'investigadors dels laboratoris IBM de Zuric, a Suïssa, va descobrir un nou tipus de microscopi que van anomenar *scanning tunneling microscope* (STM) (Binnig et al., 1982), o en català microscopi d'efecte túnel. Gerd Binnig i Heinz Rohrer van ser guardonats per aquest descobriment amb el premi Nobel de Física l'any 1986. En aquest article passarem revista als principis de funcionament i a les aplicacions d'aquest meravellós invent que, a causa de la simplicitat del seu disseny i la gran varietat de condicions en què treballa, s'ha escampat ràpidament per molts laboratoris del món. Com a nota històrica, val la pena de mencionar que l'STM va tenir un predecessor molt semblant uns vint anys abans. El seu inventor, Rus-

* Miquel Salmeron (Santa Coloma de Farners, 1944) és doctor en física per la Universidad Autónoma de Madrid (1975). Ha estat professor i investigador en diverses universitats d'arreu del món, i actualment és membre del Lawrence Berkeley Laboratory

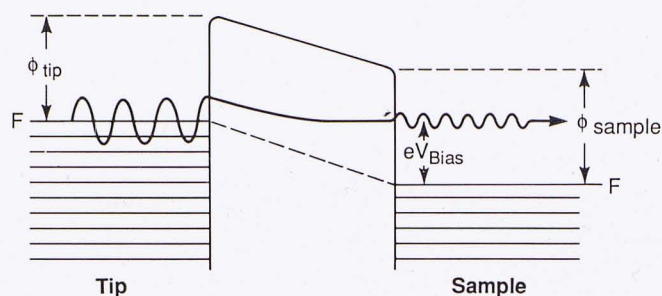


Figura 1: Diagrama energètic que representa els nivells electrònics de la mostra (dreta) i de la punta (esquerra). Els electrons de nivells ocupats de l'esquerra passen per efecte túnel vers nivells buits de l'elèctrode de la dreta. Aquest és un fenomen purament quàntic

sell Young (Young, 1972), el va anomenar *topografiner*, perquè produïa mapes de la topografia superficial quan una punta metàl·lica, polaritzada perquè emetés electrons en règim d'emissió de camp, es rastrejava per sobre la superfície tot mantenint constant el corrent d'emissió. El pas següent, acostar la punta fins que entrés en règim de túnel quàntic, el van fer donar Binnig i Rohrer vint anys més tard. Aquest apropament de la punta fins a una distància d'uns pocs àtoms, va comportar el premi Nobel i una eina revolucionària.

Principi de funcionament del microscopi d'efecte túnel

Els electrons estan normalment lligats als àtoms i els àtoms l'un a l'altre per formar cossos sòlids. Des del punt de vista energètic, els electrons estan atrapats en pous de potencial atractius dintre de la geometria delimitada per les superfícies dels sòlids. Clàssicament, l'electró *rebota* en arribar a la superfície i torna cap endins perquè, en l'absència d'energia exterior, no pot superar la barrera de potencial que s'anomena funció de treball, Φ . Només donant-los una energia superior a Φ es poden extreure electrons dels sòlids (vegeu la il·lustració de la figura 1). Una manera d'aconseguir aquesta extracció d'electrons és per il·luminació amb llum ultravioleta en l'anomenat efecte fotoelèctric, interpretat per Einstein l'any 1905. Tanmateix, en una situació tal com la de la figura 1, on dues superfícies s'apropen fins a una distància d'uns pocs àngstroms, la mecànica quàntica ens ensenya que els electrons d'un dels sòlids poden *tunelejar*, és a dir passar *per sota* de la barrera de potencial, sempre que la separació sigui de l'ordre de la longitud d'ona dels electrons, és a dir, d'uns pocs àngstroms. Aquest efecte és un dels més notables i que amb més èxit ha predit la mecànica quàntica. La probabilitat quàntica de túnel es pot calcular molt fàcilment

per a barreres amb formes senzilles com ara una barrera quadrada. El resultat és una dependència exponencial de la probabilitat de túnel segons la separació o amplada de la barrera (vegeu Messiah (1965), capítol 1). Els electrons passen d'esquerra a dreta i viceversa en quantitats iguals, a menys que hi hagi una diferència de potencial V_{Bias} , que afavoreixi el flux en una d'aquestes direccions. En la figura 1, el flux majoritari és d'esquerra a dreta. La dependència exponencial ens diu que el corrent túnel és donat, en el límit de voltatges petits, per l'expressió:

$$I \propto e^{-\sqrt{\Phi} \cdot s}$$

on Φ és l'alçada de la barrera d'energia i s la separació entre les dues superfícies. Per fer-nos una idea de les magnituds notem que per a una funció de treball típica, uns 4 eV, un canvi de distància d'un àngstrom dóna lloc a un factor 10 de canvi de corrent. El microscopi d'efecte túnel es basa en la utilització d'aquest efecte per controlar la distància entre dos elèctrodes. D'aquí ve la gran sensibilitat al desplaçament vertical del microscopi túnel. En la pràctica són les vibracions mecàniques de l'aparell, el soroll electrònic i la inestabilitat química de la punta, els que determinen una resolució vertical entre 0,1 i 0,01 Å.

Un punt molt important que cal fer notar ara és que els electrons surten de nivells ocupats, arran del nivell més alt (nivell de Fermi) de l'elèctrode emissor, i passen a ocupar nivells buits, a una energia per damunt del nivell de Fermi de l'elèctrode receptor (figura 1). Això vol dir que la densitat d'estats de nivells ocupats i buits en cada elèctrode intervé de forma directa en la determinació de la probabilitat túnel, és a dir del corrent. Les imatges de STM ens donen, doncs, mapes de densitat electrònica al voltant dels àtoms, més que no pas la posició dels àtoms, tal com es podria definir per exemple per la posició dels seus nuclis.

Com es fabrica un microscopi d'efecte túnel

Per fer un microscopi basat en aquest efecte túnel, cal també resolució horitzontal. Per obtenir-la, un dels elèctrodes de la figura 1 es fabrica en forma de punta molt fina, preferiblement una punta acabada en un sol àtom. Puntetes amb radis d'unes centenes d'àngstroms es poden fabricar fàcilment per procediments d'atac electroquímic. Tot i ser tan fines, no és obvi que aquestes puntetes ens donin resolució atòmica. Tanmateix, la naturalesa mateixa és qui ens soluciona aquest problema car fins i tot una punta irregular com la que es pot preparar tallant un fil metàl·lic amb alicates acaba quasi necessàriament en un àtom o en un petit grup d'àtoms, dels quals un pot estar una mica més a prop que els altres de la superfície (vegeu la figura 2). A causa de la dependència exponencial de I amb la distància s , aquest àtom és el que s'endú tot el corrent.

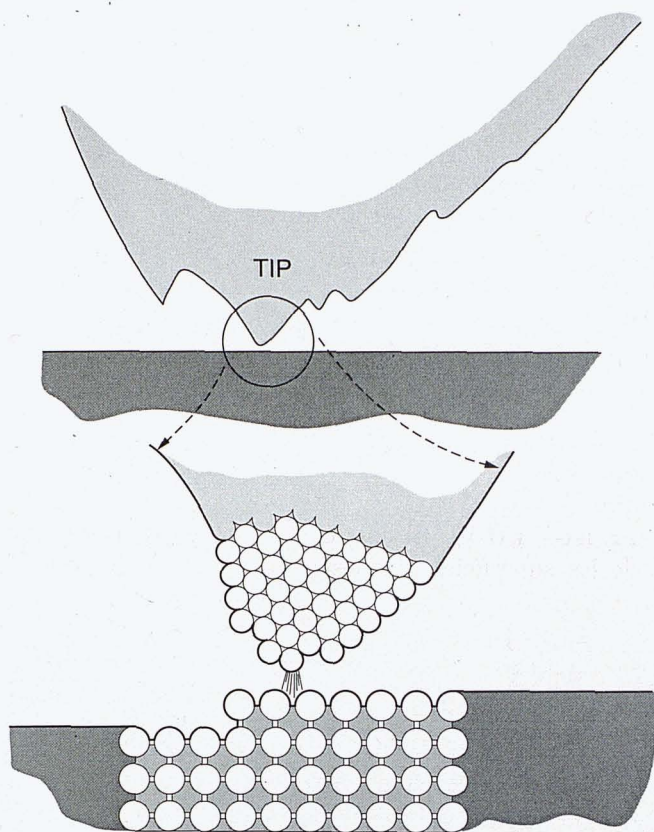


Figura 2: Esquema d'una punta real a prop de la superfície de la mostra. Quan la mostra és ben plana sempre hi haurà un petit grup d'àtoms de la punta més proper que cap d'altre. Com que el corrent túnel decreix exponencialment amb la distància, aquesta minipunta propera s'endú tot el corrent

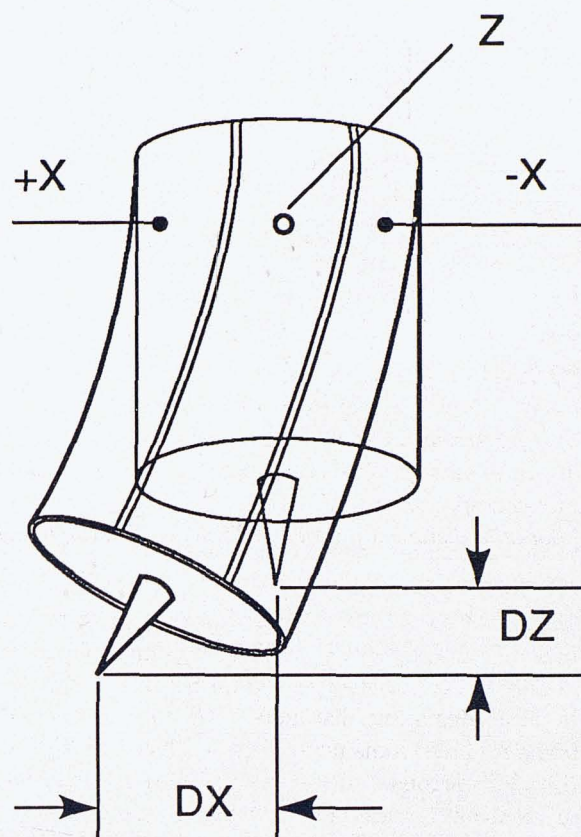


Figura 3: Per moure l'agulla que produirà una imatge, s'utilitzen materials de ceràmica piezoelèctrica. Un tub d'aquest material, com el d'aquesta figura, té cinc elèctrodes, un per dins i quatre per fora (Z, +X, -X, +Y, -Y), que permeten polaritzar-lo i fer que el tub es deformi convenientment. D'aquesta manera l'agulla pot desplaçar-se amb precisió d'àngstroms amb uns pocs volts aplicats

El segon pas per construir un microscopi d'efecte túnel és muntar la punta en una peça de ceràmica piezoelèctrica. Els materials piezoelèctrics tenen la propietat de canviar de mida quan se'ls aplica un camp elèctric. Un dels dissenys més populars utilitza tubs metallitzats per dintre i per fora. L'elèctrode exterior està dividit en quatre sectors elèctricament independents, de manera que aplicant voltatges de signe oposat a cada sector d'un parell oposat s'aconsegueix l'allargament i l'escurçament d'aquests sectors i això resulta en un torçament global del tub tal com es mostra a la figura 3. Amb els dos parells de sectors proporcionant un desplaçament X i Y, s'obté un moviment horitzontal de la punta molt precís, d'uns 20 Å per volt aplicat (amb tubs d'un diàmetre i d'una llargada d'1 cm i amb parets d'1 mm de gruix). Quan els quatre sectors es polaritzen simultàniament respecte de l'elèctrode interior,

tot el tub s'allarga o s'escurça, i això ens dona el moviment Z. Per aconseguir una imatge la punta s'apropa fins a uns pocs àngstroms de la superfície que es vol estudiar i, un cop detectat el corrent túnel, se'l manté constant per mitjà d'un circuit electrònic de realimentació. Si, per exemple, el corrent detectat és més petit que el valor de referència, la diferència s'amplifica i es converteix en un voltatge que s'aplica al(s) sector(s) del tub piezoelèctric que dona el moviment Z per tal que el tub s'allargui i corregeixi la diferència. La imatge no és més que una representació tridimensional dels voltatges aplicats als sectors del tub que donen els moviments X, Y i Z, convertits en àngstroms. En la pràctica, sovint la imatge es presenta en una escala de color o de grisos, a base d'assignar arbitràriament un color a cada valor de l'alçada Z. En les imatges que mostrarem en aquest

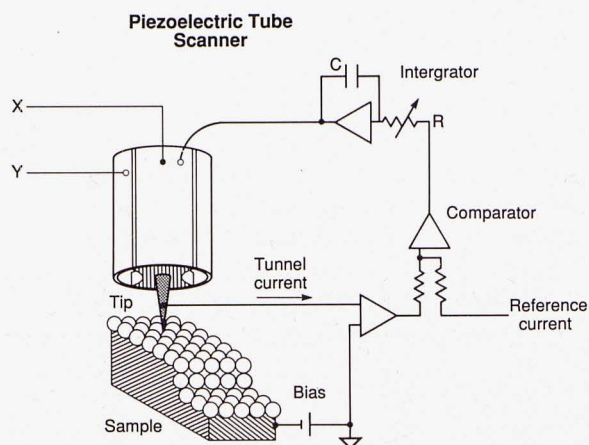


Figura 4: Esquema del muntatge d'un microscopi d'efecte túnel. El tub piezoelectric i l'agulla es posicionen a uns pocs àngstroms de la mostra. Un circuit electrònic de realimentació varia la llargada del tub (amb el potencial Z) durant el desplaçament (X, Y), per manera que el corrent túnel, i doncs la distància punta-superfície, es mantingui constant

treball, el to més blanc correspon al punt més alt i el més negre, al més baix. La figura 4 mostra un esquema del muntatge experimental d'un STM. L'apropament de la punta des d'una distància inicial de mil·límetres fins a uns pocs àngstroms no és tant difícil com pot semblar en principi. Segons el disseny, s'utilitzen micròmetres amb mecanismes de desmultiplicació o piezoelectrics auxiliars que poden traslladar la mostra a base de petites sacsejades que desplacen inercialment el portaobjectes. En aquest article no ens ocuparem d'aquest interessant problema de mecànica fina que, tot i ser una part molt important del microscopi túnel, no n'és la base fonamental.

Aplicacions del microscopi d'efecte túnel

En les seccions que ara segueixen mostrarem uns quants exemples que ens permetran d'apreciar diverses aplicacions del microscopi túnel o STM. Algunes d'aquestes aplicacions es refereixen al tipus de material, i d'altres al medi on es troben aquests materials. Tradicionalment, els estudis experimentals més fonamentals sobre les estructures de les superfícies s'han fet en buit ultra alt (UHB), per dues raons importants. La primera és perquè interessa preservar l'estat de la superfície, un cop preparada. Si per exemple eliminem totes les impureses adsorbides i mesurem el temps que tarda la superfície a contaminar-se de nou per adsorció de molècules del gas ambiental, ens adonem que a una pressió de 10^{-6} torr ($760 \text{ torr} = 1 \text{ atmosfera}$), aquest temps és tan sols d'un segon. Per poder disposar d'unes hores per fer un experiment caldrà, doncs, un buit elevat on la pressió sigui certament per sota de 10^{-9} torr. L'altra raó per fer els estudis en el buit és de tipus instrumental. Moltes tècniques d'estudis de superfícies, estan basades en l'ús

d'electrons (difracció o LEED, Auger, ESCA, etc.), ja que aquestes partícules tenen un recorregut lliure mitjà dins de la matèria de només uns pocs àngstroms. Doncs bé, perquè els electrons es puguin propagar des de la mostra fins a l'aparell sense xocar amb molècules ambientals, cal un buit on la pressió no sobrepassi els 10^{-4} torr. L'oxidació dels filaments que produeixen els electrons requereix encara una pressió més baixa. Com veurem en les seccions que segueixen, l' STM no requereix cap mena de buit. El buit, doncs, només és requerit quan les superfícies són delicades i s'han de mantenir netes durant un temps llarg, cosa sovint necessària amb materials reactius.

Estructura de superfícies sòlides: semiconductors

Hi ha moltes àrees d'investigació on el coneixement de l'estructura atòmica de la superfície és molt important, per exemple en electrònica, en l'estudi de superfícies de semiconductors com ara el silici, el germani i els compostos III-V i II-VI. El nostre coneixement de l'estructura de les superfícies d'aquests materials tan importants, tant netes com quan s'hi dipositen capes metàl·liques, ha fet un salt immens des de l'aparició de l'STM. Per exemple una de les cares exteriors més importants del silici, d'orientació (111), té una estructura amb una periodicitat set vegades més gran que dintre del volum, segons se sap per mètodes de difracció. El nombre d'àtoms i la seva posició dins d'aquesta cella 7×7 és una qüestió que ha eludit durant molts anys les investigacions de molts científics arreu del món que hi han utilitzat moltes de les tècniques existents. Un dels èxits primers i més importants de l' STM ha estat el de produir imatges com les que es mostren a la figura 5, on es poden veure clarament els àtoms externs d'aquesta cara (Avouris, 1989). És més, utilitzant el fet que les imatges reflecteixen l'estructura electrònica més que no pas les posicions atòmiques, s'obtenen imatges que corresponen a estats electrònics buits (part a de la figura 5) o ocupats (part b de la figura 5). Això s'aconsegueix polaritzant la mostra positiva (estats buits) o negativa (estats ocupats). De fet, es poden obtenir imatges a molts voltatges diferents que ens permetran visualitzar la distribució espacial dels orbitals atòmics i moleculars a la superfície. Com podem apreciar a la figura 5, la imatge corresponent als estats ocupats mostra una dissimetria de la cella unitat que reflecteix la dissimetria electrònica de les dues meitats. En una d'aquestes meitats els àtoms externs estan col·locats en posicions que no són la continuació esperada del volum perquè així es minimitza l'energia. Això fa que la densitat d'estats entre el nivell de Fermi i $1,5 \text{ eV}$ canviï suficientment perquè es noti en les imatges. Amb l'STM es pot seguir el procés de formació d'un contacte metall-semiconductor a força d'examinar les imatges després de dipositar-hi els metalls des de la fase vapor. Canviant el voltatge

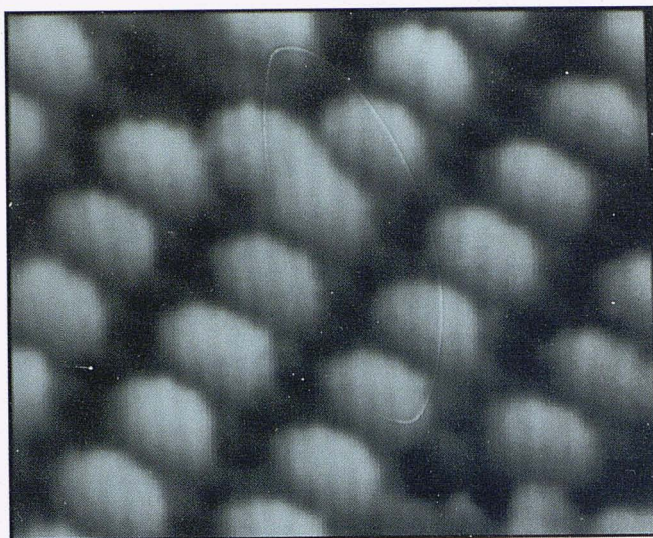


Figura 6: Imatge de $24 \times 24 \text{ \AA}$ d'una superfície cristallina de reni (orientació (0001)), amb àtoms de sofre (S) adsorbits. Els àtoms corresponen a les boles blanques i formen rengleres ordenades en les direccions cristal·logràfiques del reni, però amb periodicitat diferent. Aquesta imatge permet d'observar defectes consistents en àtoms de S que manquen i àtoms de S en posició intersticial. Les taques més febles podrien correspondre als àtoms del reni, als quals la punta es pot atansar per entremig dels àtoms de sofre

entre punta i superfície es pot explorar simultàniament la modificació de la densitat d'estats i la formació de barreres Schottky, tan importants a l'hora de determinar si el contacte deixarà circular el corrent fàcilment o no.

Estructura de superfícies sòlides: metalls

Així com els semiconductors són els materials bàsics de la indústria electrònica, els metalls ho són de moltes altres indústries com ara la metallúrgia, la catàlisi química, l'aeronàutica, etc. També aquí, l'avanç tecnològic va lligat sovint a un millor coneixement de l'estructura atòmica de les superfícies dels materials, car és aquí on l'atac químic, la soldadura, l'adhesió i d'altres fenòmens tenen el seu inici. En catàlisi química heterogènia, l'acció catalitzadora té lloc en la superfície. El microscopi STM ha permès de visualitzar per primera vegada la posició dels àtoms no sols del metall substrate sinó també la d'àtoms adsorbits. La posició d'aquests àtoms adsorbits ens diu quins són els llocs actius on comença l'acció química. Com a il·lustració mostrem a la figura 6 una imatge de $24 \text{ \AA} \times 24 \text{ \AA}$ d'una superfície cristallina del metall reni (Re) amb àtoms de sofre (S) adsorbits (Ogletree et al., 1990). Aquests àtoms apareixen com boles blanques i mostren no sols un ordre ben clar, que en aquest cas particular correspon a una periodicitat múltiple de la dels àtoms a la cara (0001) del Re, sinó que mostren també clara-

ment defectes en forma de vacants i interstícies en la xarxa del S. En un altre exemple, que es mostra a la figura 7, es pot veure el punt d'emergència d'una dislocació de cargol que emergeix al mig de la imatge formant un escaló de dos àtoms d'alçada (Ogletree et al., 1991). Més a l'esquerra, l'escaló es divideix en dos que separen dues terrasses d'un àtom d'alçada cadascuna. Aquests exemples il·lustren un altre punt molt important: a diferència de les tècniques prèviament utilitzades de difracció d'electrons o raigs X, el desordre i els defectes són detectats ben fàcilment.

Superfícies dintre de líquids

El microscopi STM té una altra propietat que cal remarcar ara ben especialment. Tots els microscopis electrònics mencionats en la introducció han de treballar necessàriament en el buit. Aquesta limitació desapareix en l'STM. Amb la punta a una distància d'uns pocs àngstroms de la superfície, només hi ha lloc per a unes poques molècules. A una atmosfera de pressió, la distància mitjana entre molècules és d'unes desenes d'àngstroms, o sia que és pràcticament com si hi hagués el buit. En líquids, l'únic que cal és que les dues o tres molècules interposades no conduixin el corrent, o en altres paraules, que no tinguin nivells electrònics a l'energia corresponent a eV_{Bias} . La capacitat de treballar en ambients líquids obre una porta, fins ara inexistent, a l'estudi de l'estructura atòmica dels elèctrodes durant els processos electroquímics. A la figura 8 mostrem un exemple d'aquesta capacitat. La imatge de dalt de la figura ens mostra una superfície de grafit (una forma cristallina del carboni) de $2000 \times 2000 \text{ \AA}$, submergida en una solució $0,1 \text{ M}$ de $\text{HClO}_4 + 5 \text{ mM}$ AgClO_4 . Durant la presa d'aquesta imatge, el potencial de la mostra respecte de la solució, mesurada amb un elèctrode de referència de Ag/AgCl , és de $+300 \text{ mV}$, de manera que no s'hi pot dipositar Ag . Quan el potencial canvia a -100 mV , els ions Ag^+ es dipositen i formen les estructures que es mostren a la imatge del mig, presa a un potencial de 0 mV just després de la deposició, i on es poden apreciar els cristalls de Ag . Quan el potencial es canvia al valor $+300 \text{ mV}$, els cristalls es dissolen i formen ions Ag^+ , i es recupera la cara neta del grafit, tal com es mostra a la part inferior de la figura. En aquesta imatge de $50 \times 50 \text{ \AA}$, es pot apreciar clarament la periodicitat dels àtoms de carboni a la superfície, que formen una estructura hexagonal com la de les bresques d'un rusc, cada $2,46 \text{ \AA}$ en cada direcció.

Microfabricació

Una de les aplicacions on l'STM pot oferir un avantatge considerable és en la utilització de la punta com a eina per gravar o escriure a la superfície amb caràcters de dimensions atòmiques. L'any 1959, el físic R. Feynman (Feynman, 1961) va predir en una conferència que va pronunciar a la reunió anual de la American Physical

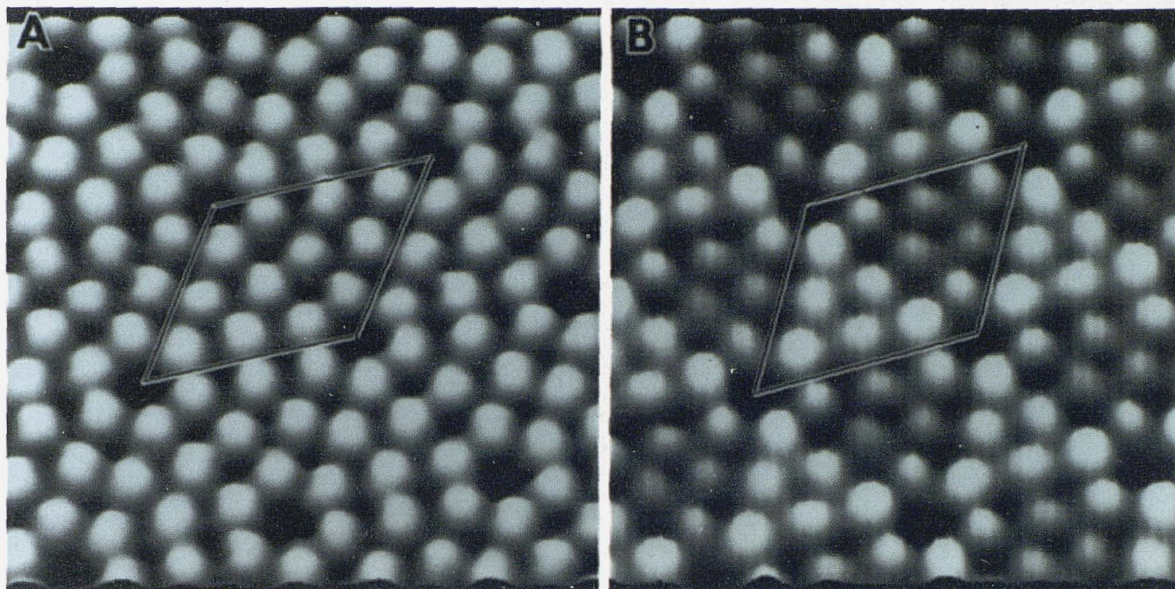


Figura 5: Imatge d'una superfície neta de silici d'orientació (111) que mostra la famosa reconstrucció 7x7. La imatge de l'esquerra correspon a un voltatge de la mostra de +1,5 V respecte de la punta, mentre que a la imatge de la dreta el voltatge és de -1,5 V. Així doncs, aquestes dues imatges representen els estats buits (esquerra) i ocupats (dreta). La cel·la unitat està marcada per línies. Cada àtom és a la posició de les boles blanques. Imatge cortesia de Ph. Avouris (Avouris, 1989). (IBM. Yorktown Heights.)

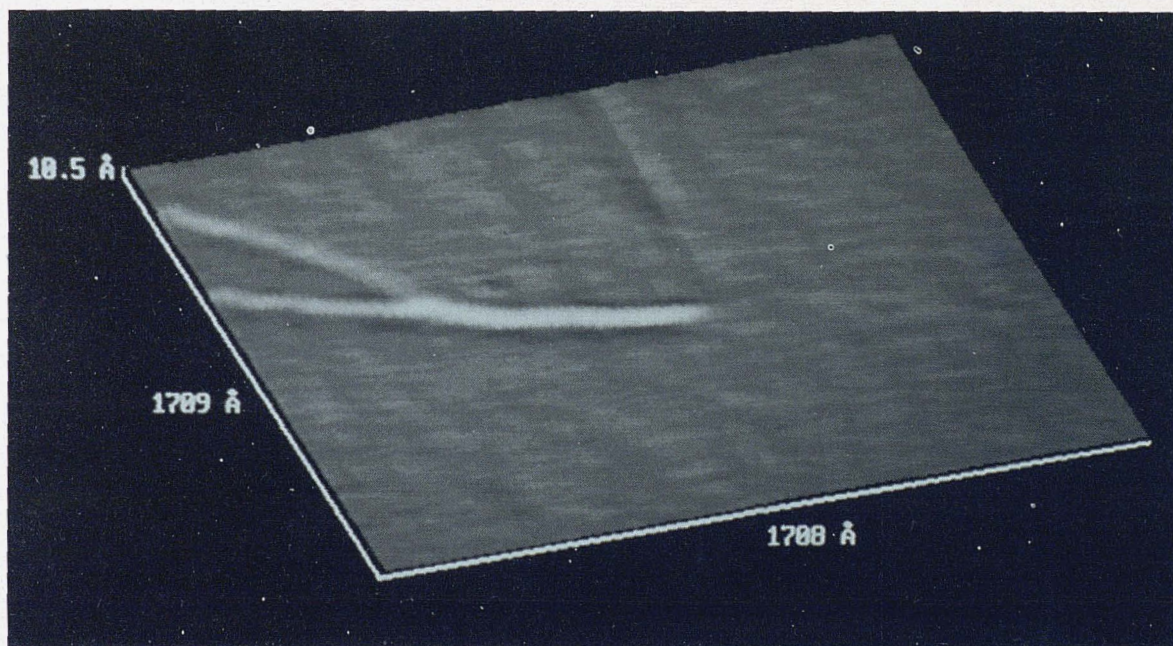
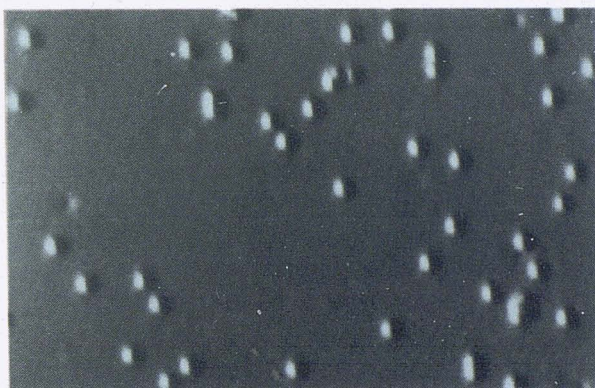


Figura 7: Imatge d'una superfície de reni, d'orientació (0001) d'aproximadament 1700×1700 àngstroms. L'escala vertical és de 10,5 Å. Aquesta imatge mostra el lloc d'emergència d'una dislocació de cargol, just al mig de la imatge. L'escaló format per la dislocació té dos àtoms d'alçada. Més endavant, l'escaló es bifurca en dos, cap a l'esquerra, d'un àtom d'alçada cadascun. La capacitat de resoldre aquests defectes sense periodicitat és una de les grans contribucions del microscopi túnel

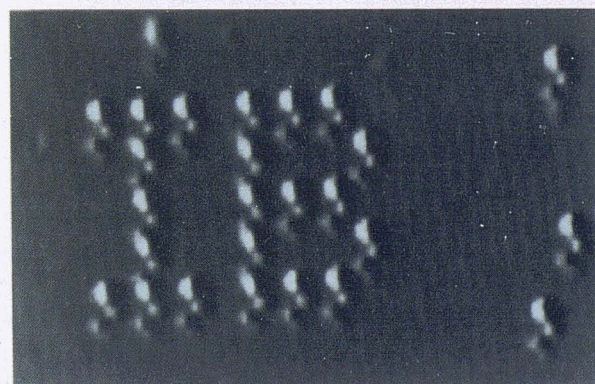
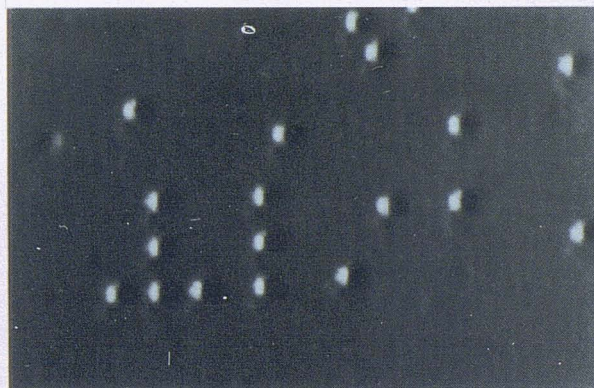


Figura 8: Imatges STM en medi líquid que mostren la deposició electroquímica de plata sobre grafit. La solució conté 0,1 M de HClO_4 i 5 mM de AgClO_4 . La primera foto, de $2000 \times 2000 \text{ \AA}$, és presa a un potencial de la mostra de + 300 mV (respecte d'un elèctrode de Ag/AgCl), de manera que la Ag^+ no s'hi pot dipositar. La foto del mig, de les mateixes dimensions, ha estat presa just després de la deposició de Ag a - 100 mV, a un potencial de 0 mV. La darrera foto mostra la superfície de grafit després de canviar el potencial a + 300 mV, que ha causat la dissolució total del dipòsit de plata. L'estructura atòmica del grafit es veu clarament en aquesta imatge de $50 \times 50 \text{ \AA}$

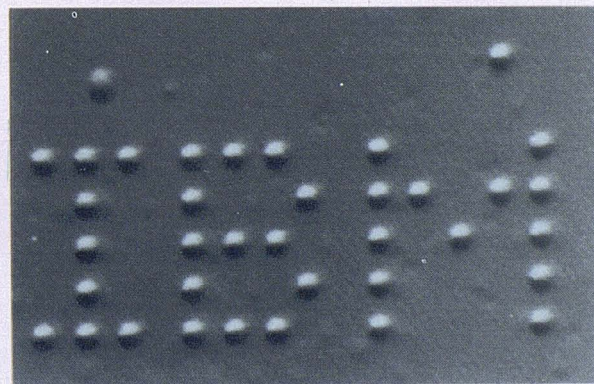
(1)



(2)



(3)



(4)

Figura 9: Seqüència d'imatges preses durant la construcció de les lletres IBM, amb àtoms de xenó absorbits a la cara (011) del níquel, a la temperatura de l'heli líquid, 4 K. Al començament els àtoms estan desordenats. S'arrossega un per un cadascun dels àtoms i se'ls col·loca a la seva posició dins de la lletra corresponent, fins a completar el nom d'IBM. Per aconseguir això la punta s'apropa a l'àtom, fins que aconseguix moure'l. Per prendre la imatge la punta se situa un xic més enlaire. La tercera imatge és borrosa perquè la punta té tres àtoms que participen simultàniament en el corrent túnel. Foto cortesia de D. Eigler (Eigler, 1990) (IBM San José, Califòrnia)

Society, titulada *There's Plenty of Room at the Bottom* (Hi ha molt d'espai al fons), que un dia es podrien construir màquines i estructures de dimensions atòmiques, és a dir, amb pocs àtoms que es podrien col·locar a voluntat on calgués. L'any 1991, D. Eigler, del centre d'investigacions IBM de San José (Silicon Valley, California) va utilitzar un STM que operava a temperatura de l'heli líquid (4 K) per moure àtoms de xenó (Xe) prèviament adsorbits sobre una superfície de níquel (Eigler, 1990). Amb aquesta tècnica ell i els seus col·laboradors van poder escriure el logo IBM tal com es pot veure a la figura 9. Cada lletra està composta d'una mitja dotzena d'àtoms i té unes mides de nanòmetres. Deixem al lector l'exercici de calcular quants llibres es podrien copiar en una mostra d'1 cm² amb lletres d'aquestes dimensions. El mètode seguit per Eigler va ser el d'acostar la punta prou a prop de la superfície perquè la força d'atracció de tipus Van der Waals fes seguir l'àtom de Xe. Per fer-ne una imatge la punta opera una mica més lluny per tal de no modificar res.

Hi ha molts altres mètodes que s'han utilitzat amb èxit. Un és el d'utilitzar la punta com una arada i gravar la superfície deixant-hi solcs. D'altres apliquen un voltatge d'uns quants volts perquè l'intens camp elèctric que actua sobre la punta produeixi l'emissió d'àtoms o grups d'àtoms que es disposen a la superfície. Utilitzant aquest mètode i d'altres similars, els investigadors de molts laboratoris han aconseguit d'escriure caràcters i dibuixos amb dimensions de l'ordre d'uns pocs nanòmetres (Quate, 1991).

Aquest aspecte *microeina* de l'STM és interessant no tan sols des del punt de vista d'enginyeria fina, sinó també com a ciència bàsica. En efecte, amb aquesta eina es podrien construir estructures tan petites (fils conductors de dimensions atòmiques, grups d'àtoms que es poden forçar a reaccionar, etc.) que els fenòmens que hi tinguessin lloc estarien dominats per la naturalesa quàntica de la matèria, que no es manifesta quan les dimensions són macroscòpiques. Tot un món nou de fenomenologia i ben segur de nous avenços científics i tècnics s'obre a partir d'aquestes idees.

El microscopi de forces atòmiques (AFM)

Abans d'acabar aquest repàs sobre l'STM, ens aturarem una mica per considerar un nou instrument, cosí germà seu i inventat pel mateix descobridor de l'STM, Gerd Binnig, l'any 1986. L'anomenaren microscopi de forces atòmiques o AFM (Binnig, et al., 1986). L'AFM no és més que un profilòmetre sofisticat o un fonògraf molt fi on l'agulla és una palanqueta mòbil i els relleus del disc són l'equivalent dels àtoms i les estructures superficials.

Principi de funcionament

Es tracta ara, no de mesurar el corrent túnel entre dos cossos sòlids conductors (la punta i la superfície), sinó les forces d'atracció o repulsió que hi actuen segons

la seva separació. A distàncies de més d'uns pocs àngstroms, aquestes forces són atractives i es deuen a interaccions tipus Van der Waals, electrostàtiques, magnètiques (aquestes poden ser atractives o repulsives) i encara d'altres. Si la punta és el final d'un fil o palanqueta torçat en forma de lletra L, com a la figura 10, aquestes forces causaran una flexió elàstica del fil en ser atreta la punta vers la superfície. Aquesta flexió, o desplaçament δ , pot ser mesurada. Per saber la força només cal multiplicar δ per la constant de força de la palanqueta. Les forces de Van der Waals per a un fil amb radi de curvatura a la punta d'uns 1000 Å i a una distància d'uns pocs àngstroms d'una superfície és de l'ordre de 10^{-8} N o 1 μ g. Per a una constant de força de la palanqueta de l'ordre d'1 N/m, aquesta força produirà una flexió δ de 10 Å. Si la punta s'acosta a menys d'uns 3 Å, es produeix contacte i la força es torna repulsiva, és a dir, la palanqueta és empesa cap enfora. La figura 10 mostra de manera esquemàtica els dos règims, atractiu i repulsiu, de la força. Hi ha molts mètodes per mesurar δ . Els més utilitzats avui dia es basen en tècniques òptiques. La interferència de la llum en la cavitat formada entre una fibra òptica i el darrera de la punta (a uns pocs micròmetres de distància) és un dels mètodes més utilitzats. Els desplaçaments de la punta a causa d'interaccions amb la superfície durant el procés d'adquisició d'una imatge canvien l'amplada de la cavitat en una millèsima part de la longitud d'ona, aproximadament. Amb làsers suficientment estables això produeix canvis mesurables en la intensitat reflectida. Aquests canvis permeten de mesurar la flexió δ i la força. Un altre mètode utilitza el principi del mirall. Un raig de llum és reflectit a l'esquena de la palanqueta i és recollit per un fotodíode en la direcció especular. Aquest díode és dividit en quadrants i cada quadrant mesura una fracció de llum proporcional a l'àrea il·luminada. Quan la palanqueta es mou verticalment a causa de la força, la distribució de llum entre els dos quadrants superiors i inferiors varia i la seva diferència es pot mesurar en termes de distància vertical de desplaçament, δ . El mateix es pot fer amb els dos quadrants horitzontals, cosa que ens permet de mesurar la força horitzontal o de fricció. Aquest mètode del mirall és el que més s'utilitza, ja que la palanqueta es pot construir amb dimensions molt petites a base de processos d'atac químic sobre silici (microfabricació). Com més petites són les dimensions (per exemple 100 μ m de llargada per 3 o 4 d'amplada i 0,5 de gruix), més sensible és a les forces febles. Encara més important, com que la massa és molt petita, la freqüència natural d'oscil·lació mecànica és molt elevada i això fa que el microscopi sigui menys susceptible al soroll vibratori.

Quan la punta és en contacte amb la superfície, i quan la força és prou feble perquè això no causi l'arrencament o el desplaçament dels àtoms de la super-

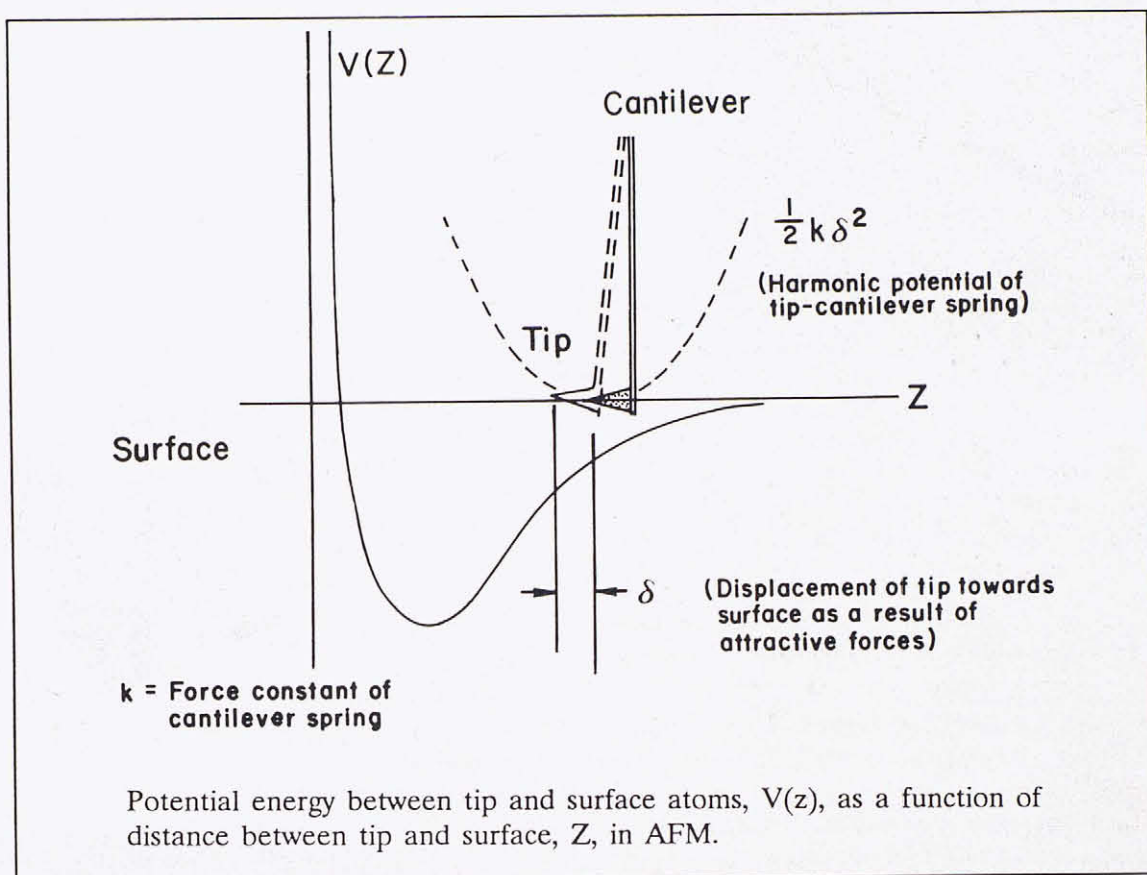


Figura 10: Esquema que mostra el principi de funcionament d'un microscopi de forces atòmiques. La punta en forma de palanqueta s'apropa fins que sent l'atracció de la superfície. Aquesta atracció blinca la palanca una quantitat δ que és proporcional a la força (derivada del potencial dibuixat a la figura) i a la constant de la palanca k . De lluny les forces són atractives (Van der Waals, electrostàtiques, magnètiques, etc.), mentre que a partir de 2 a 3 Å són repulsives (contacte, a l'esquerra del mínim). El valor de les forces és típicament de 10^{-10} a 10^{-7} N, i la deflexió que provoquen a la palanqueta de l'ordre de l'àngstrom

fície o de la punta (més petita que 10^{-8} o 10^{-9} N), la resolució que s'aconsegueix és atòmica. Una mostra d'aquesta resolució es pot veure en la imatge de la figura 11, que correspon a una superfície de mica (un compost laminar format per compostos silicats, amb una cella hexagonal de 5,4 Å de periodicitat en el pla de la superfície). Aquesta imatge, com moltes de les obtingudes amb STM i AFM, mostra una certa distorsió, en aquest cas un allargament en la direcció diagonal, que es deu a la dilatació tèrmica no estabilitzada. La resolució atòmica es deu al fet que el contacte, en aquest nivell de forces ($\leq 10^{-8}$ N), s'estableix amb un sol àtom de la punta i de la superfície. De vegades l'AFM opera en l'anomenat mode atractiu, on la distància punta-superfície és de més d'uns quants àngstroms i correspon a una situació a la dreta del mínim del potencial a la figura 10. L'agulla es torça vers la superfície una petita

quantitat δ que es manté constant electrònicament durant l'adquisició d'una imatge. Aquest mètode de no-contacte és molt adequat quan es tracta d'estudiar materials delicats (plàstics tous, material orgànic, etc.). També s'utilitza en l'anomenat microscopi de forces magnètiques. L'atracció (o repulsió) deguda als dominis magnètics superficials i una punta magnetitzada proporcionen la flexió de la palanqueta i ens permeten d'obtenir mapes magnètics amb gran resolució. Cal dir, però, que en aquest mode atractiu la distància de treball ja no és d'uns pocs àtoms sinó més aviat d'unes desenes d'àngstroms. Per això la resolució és també d'aquest ordre.

Comparació entre AFM i STM

L'AFM s'aplica quasi a totes les àrees d'investigació que cobreix l'STM i que hem discutit abans. L'avantatge

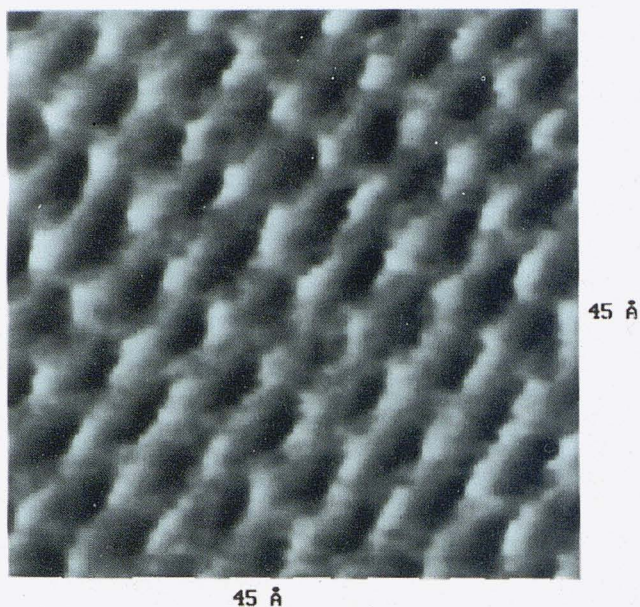


Figura 11: Imatge de $45 \times 45 \text{ \AA}$ de la superfície de mica presa amb un microscopi de forces atòmiques. La xarxa periòdica dels àtoms de la mica es veu ben clarament. La força aplicada en aquest cas és d'uns 10^{-8} N i és en mode contacte o repulsiva

adicional de l'AFM és que no cal que la punta o la superfície siguin conductors elèctrics. Amb això s'obre el camp per a l'estudi de les superfícies de materials aïllants com ara els òxids, els plàstics i el material biològic. L'STM té en general més resolució, no hi ha contacte físic entre punta i superfície, i per tant és menys susceptible a canvis d'origen químic, sobretot en estudis de superfícies reactives. Un altre punt important a favor de l'STM és que permet d'explorar l'estructura electrònica o densitat d'estats local, a força de variar el voltatge entre punta i superfície, com hem explicat abans a la figura 5 corresponent al silici.

Aplicacions a la biologia

S'està duent a terme un gran esforç en molts grups d'investigació per aplicar l'AFM a l'estudi de l'estructura atòmica i molecular del material biològic, com ara les proteïnes, les membranes, els virus, l'ADN, etc. No cal pas que m'estengui massa per justificar el perquè d'aquest interès. Només cal dir que l'única informació de què es disposa avui en dia ve de la difracció de raigs X (així és com Watson i Crick van descobrir la forma de la doble espiral de l'ADN), en aquells casos en què el material es pot cristallitzar, cas no pas gaire general. Un altre avantatge prové del fet que, a diferència de les tècniques basades en el microscopi electrònic, l'AFM pot treballar en l'aire i també en líquids, no cal recobrir les mostres de metalls i dona imatges tridimensionals. Com a mostra de les possibilitats d'aquest instrument presentem a la figura 12a la imatge del virus bac-

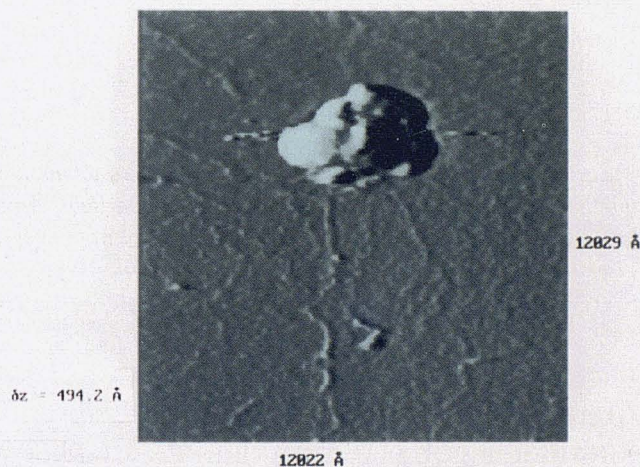
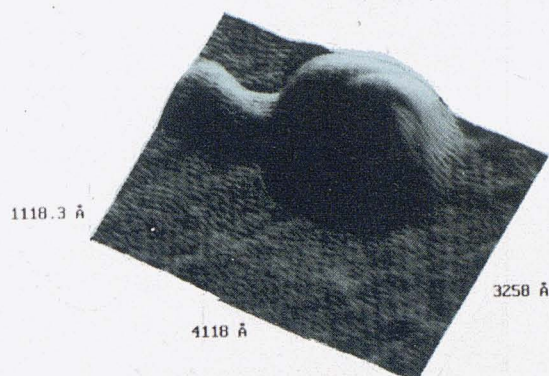


Figura 12: Imatges de virus bacteriofags T4, dipositats sobre silici a l'aire i in vitro, és a dir, sense metal·lització, presa amb el microscopi de forces atòmiques. La foto superior (a) mostra un virus intacte. El cap té un gruix d'uns $1000 \text{ \AA}$. A la foto inferior (b), es mostra un virus rebentat per l'acció osmòtica de l'aigua de la solució. L'alçada ha decregut a uns $450 \text{ \AA}$ i el contingut d'ADN s'ha escampat i ha format els filaments que es veuen sortint del virus en totes direccions. Aquesta habilitat de poder fer imatges de material biològic sense tractaments (metal·lització), i en l'aire o bé en líquid, és ben única d'aquest microscopi

teriofag T4, ben conegut dels microscopistes electrònics. Aquesta imatge s'ha pres en l'aire, després de dipositar els virus des d'una suspensió aquosa a una superfície de silici (Kolbe et al., 1992). Com podem veure, el virus és intacte i apareix amb unes dimensions d'uns 1000 Å d'alçada i mostra clarament el cap i la cua. Molts altres virus han rebentat a causa de la pressió osmòtica de l'aigua que han absorbit dins del cap. La figura 12b mostra un d'aquests virus. Apareixen aplanats (uns 400 Å d'alçada) ja que el cap se'ls ha obert i han perdut l'ADN que s'hi emmagatzemava. Aquest ADN s'ha escampat i ha format els filaments que es veuen en direcció radial des del virus. L'alçada de cada filament és d'uns 20 a 30 Å com cal esperar del gruix de l'ADN. Un problema de l'AFM és que la forma de la punta, en el nostre cas una piràmide invertida de Si_3N_4 amb un radi d'uns centenars d'àngstroms limita la resolució horitzontal que s'obté, sobretot amb objectes que presenten unes certes dimensions verticals. Per millorar aquest punt s'estan fabricant, amb tècniques manllevades de la microelectrònica (atac químic del Si), puntes cada vegada més fines.

Conclusió

Les conseqüències de la invenció de les tècniques STM i AFM encara no s'han notat de ple en la vida pràctica en forma d'avenços tecnològics. Aquesta situació creiem que canviarà ben aviat i de fet ja ho ha fet al laboratori d'investigació, on han tingut un impacte fenomenal en la resolució de molts problemes científics de primera classe fins ara molt difícils de solucionar. Les aplicacions a l'àmbit de la biologia en el desxiframent de l'estructura molecular de proteïnes, membranes i ADN per anomenar uns exemples, són enormes i s'estan desenvolupant ràpidament. Potser un camp de gran futur que ja s'està albirant és el de la micromanipulació. Considerant el poc temps transcorregut des de la seva naixença i el que ja s'ha aconseguit en els primers deu anys, és obvi que aquestes microscòpies estan destinades a ocupar un gran lloc en la ciència i en la tecnologia. Temps al temps.

Bibliografia

Per a un compendi de la tècnica vegeu el llibre de

MÜLLER, E.W. i TSONG, T.T., *Field Ion Microscopy, Principle and Applications*, Elsevier (New York, 1969).

BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, CH. i WEIBEL, E., *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).

YOUNG, R.D., *Physics Today*, **21**, 42 (1972).

MESSIAH, A., *Mécanique Quantique*. Vol. 1, Dunod (París, 1965).

AVOURIS, PH. i WOLKOW, R., *Phys. Rev.*, **B39**, 5091 (1989).

OGLETREE, D.F.; OCAL, C.; MARCHON, B.; SOMORJAI, G.A.; SALMERON, M.; BEEBE, T. i SIEKHAUS, W. *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** 297 (1990)

OGLETREE, D.F.; HWANG, R.Q.; ZEGLINSKI, D.M.; LOPEZ VAZQUES DE PARGA, A.; SOMORJAI, G.A. i SALMERON, M., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 886 (1991).

FEYNMAN, R.P., *Miniaturization*, p. 282-296; GILBERT, H.D., Ed.; Reinhold, (New York, 1961).

EIGLER, D. i SCHWEITZER, E.K., *Nature*, **344**, 524 (1990).

QUATE, C.F., *Nature*, **352**, 571 (1991).

BINNIG, C.F.; QUATE, C.F. i GERBER, C., *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).

KOLBE, W.F.; OGLETREE, D.F. i SALMERON, M. *Proceedings of the VI International Congress on STM/AFM*
Apareixerà publicat a *Ultramicroscopy* (1992)