

# Detecció i manipulació a escala atòmica: fent camí cap als «circuitos de set àtoms»

Patrici Molinàs i Mata\*

## Introducció

Ningú posa en dubte avui l'abast de l'avenç que ha suposat disposar del microscopi d'efecte túnel, o STM (en anglès, *scanning tunneling microscope*), per estudiar l'estructura i les propietats electròniques de les superfícies dels materials conductors. El treball d'Heini Rohrer i de Gerd Binnig, un tàndem format per un investigador consagrat i un (no tan jove) doctorand, amb el suport d'un tècnic entusiasta, Christoffer Gerber, i sota el mecenatge de l'empresa IBM, va permetre d'inventar l'STM a Rüschlikon, un llogaret en els turons que s'allunyen de Zuric cap al sud-oest per damunt del llac del mateix nom. Allà la multinacional disposa —sortosament encara actualment— d'un petit, però selecte centre de recerca que es beneficia de l'ambient i la tradició científica de la regió. Com hem dit, seguint la riba del llac de Zuric cap al nord, s'arriba a la ciutat de la prestigiosa Eidgenössische Technische Hochschule (Escola Politècnica Federal) on, per exemple, Albert Einstein va estudiar i Wolfgang Pauli va exercir de professor. Un cop acabada la tesi, Gerd Binnig va marxar a fer un postdoctorat amb Calvin Quate a l'Stanford University. Allà van inventar el microscopi de forces atòmiques, o AFM (de l'anglès *atomic force microscope*). Per tal d'obtenir imatges, l'AFM utilitza la força entre una palanca micromètrica i la superfície que es vol estudiar en lloc de controlar, com en microscòpia STM, el corrent túnel entre la superfície conductora i una punxa metàl·lica. Això permet obtenir imatges de tota mena de superfícies, tant si són conductores com aïllants.

Si bé el microscopi de transmissió d'electrons, o TEM (de l'anglès *transmission electron microscope*), ja permet l'obtenció d'imatges amb resolució atòmica en alguns casos —com discutia en detall Miquel Salmeron des d'aquesta mateixa *Revista de Física* (Salmeron, 1992)—, el fet que el principi físic que hi ha rere l'STM sigui diferent ha obert la porta a un ventall de possibilitats d'estudi i modificació de superfícies a escala atòmica que van més enllà de l'obtenció d'imatges amb resolució

atòmica. Després de més d'una dècada d'ençà que el premi Nobel de física els fos atorgat per aquest invent (1986), la bibliografia científica apareix farcida d'utilitzacions d'aquest instrument o de variants d'aquest (com ara l'AFM) que van més enllà de la microscòpia i que no tenen absolutament res a veure amb l'obtenció d'imatges de superfícies a escala nanomètrica o atòmica. Dos exemples importants, que no desenvoluparem aquí, són la mesura —l'any passat— de la força de Casimir entre una esfera i una superfície plana amb l'AFM i els fatics per arribar a mesurar ones gravitatòries.

En efecte, com Rohrer i Binnig van predir després dels primers resultats concloents, l'STM és alguna cosa més que un microscopi o «nanoscopi». El fet que, per concepció, la distància  $i$ , per tant, el corrent entre el darrer àtom d'una punta metàl·lica molt punxeguda i els àtoms més propers d'una superfície conductora pot controlar-se amb un grau de precisió elevat permet modificar la superfície a escala atòmica. Aquesta mena d'experiments són els que fan de l'STM un instrument únic, i ens permeten anomenar-lo el primer dels nanomanipuladors, utilitzant el llenguatge dels padrins de la nanotecnologia. D'ara endavant suposarem que el lector ha llegit l'article que hem esmentat més amunt, així com un altre del mateix autor en aquesta revista (Salmeron, 1994). No repetirem, doncs, el principi de la microscòpia d'efecte túnel, ni aquells coneixements bàsics que no siguin específicament imprescindibles per tal que el lector pugui seguir llegint sense entrebancs. Ens permetem de dir només que es pot assolir un control precís de la distància entre, per exemple, la punta d'un STM i el pla tangent a la superfície en cada punt, inferior a la dècima de l'àngstrom ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ ) gràcies a la qualitat dels materials piezoelèctrics i al mestratge acumulat durant pràcticament un segle des de la descoberta dels efectes piezoelèctric i piezoelèctric invers per Pierre i Jacques Curie. Entenem per *efecte piezoelèctric invers* la capacitat que tenen certs cossos de deformar-se en aplicar-los un camp elèctric. Petites variacions del camp elèctric aplicat donen com a resultat modificacions molt petites de la longitud d'un tub piezoelèctric.

Per tal d'il·lustrar les possibilitats de detecció i manipulació a escala atòmica en superfícies de materials se-

\* Patrici Molinàs i Mata (Barcelona, 1966), doctor en Ciències Físiques (Universitat de Stuttgart). És investigador al centre de recerca de Saclay del Commissariat à l'Énergie Atomique. pmolin@cea.fr

miconductors us descriurem tres experiments realitzats a temperatura ambient que formen part del treball de l'autor en diferents laboratoris en els darrers anys. El primer consisteix a identificar la posició i l'estructura electrònica d'una quantitat molt feble d'àtoms dopants. En el segon i en el tercer fem ús de l'STM per modificar una superfície metàl·lica o semiconductora, respectivament. En aquests dos últims experiments, utilitzem l'STM com un modificador de la superfície i a la vegada com un visualitzador de la seva dinàmica. Les modificacions que ens interessin són aquelles que tenen mides laterals (damunt de la superfície) d'entre 0,1 nm i 10 nm; és per això que utilitzem el terme *nanomanipulació*.

### Àtoms de galli que substitueixen àtoms de germani

Imagineu-vos un semiconductor, com ara el germani, d'extrema puresa i amb una quantitat molt feble d'àtoms dopants, de galli, per exemple. Atès que el galli és un dopant substitutiu del germani, és a dir, que uns quants àtoms de germani poden ser substituïts per àtoms de galli sense que això modifiqui l'estructura del cristall, és justificat preguntar-se si el galli també substitueix àtoms de germani en superfície. Per estudiar això, l'STM és l'instrument adequat ja que pot analitzar localment, fins a l'escala atòmica, la topografia i les propietats electròniques d'una superfície. Quan la superfície o mostra està polaritzada positivament respecte a la punta, aquesta darrera actua com una font d'electrons. En canviar la polaritat, és a dir, en polaritzar la mostra negativament respecte a la punta, aquesta darrera esdevé un xuclador o embornal d'electrons. Veurem tot seguit que aquesta asimetria permet detectar l'indret on es troben els àtoms de galli en una superfície de germani.

Per fer això vam triar la cara (111) del germani que té per estructura d'equilibri la reconstrucció  $c(2 \times 8)$  que reproduïm en la figura 1. Entenem per *estructura d'equilibri* aquella que té l'energia lliure més baixa i que no està separada de les altres estructures per camins cinètics de durada infinita. Aquesta reconstrucció ha estat força estudiada amb difracció d'electrons lents (LEED), difracció de raigs X en superfície (SXR) i STM. Sorprenentment la  $Ge(111)-c(2 \times 8)$  és molt diferent de la seva homòloga per al silici —també d'enllaç covalent tetravalent—, la  $Si(111)-(7 \times 7)$ . Mentre que la segona redueix el nombre de lligams no saturats mitjançant grans modificacions respecte al volum (dímers, falta d'empilament i forats als extrems de la cel·la unitat), la primera consisteix en una cara (111) truncada del cristall de germani on la natura ha afegit un quart de monocapa d'àtoms de germani, els adàtoms, que passen o saturen un 75% dels lligams no saturats. El 25% dels enllaços originals que romanen no saturats corresponen als àtoms que anomenem restàtoms. Resumint,

atès que cada àtom damunt de la cara (111) truncada, o adàtom, passiva només tres lligams, el quart queda sense saturar. Aleshores, com es dedueix analitzant la figura 1, el percentatge de lligams no saturats de la reconstrucció  $c(2 \times 8)$  correspon exactament a la meitat dels de la cara (111) truncada del cristall de germani (25% de restàtoms i 25% d'adàtoms).

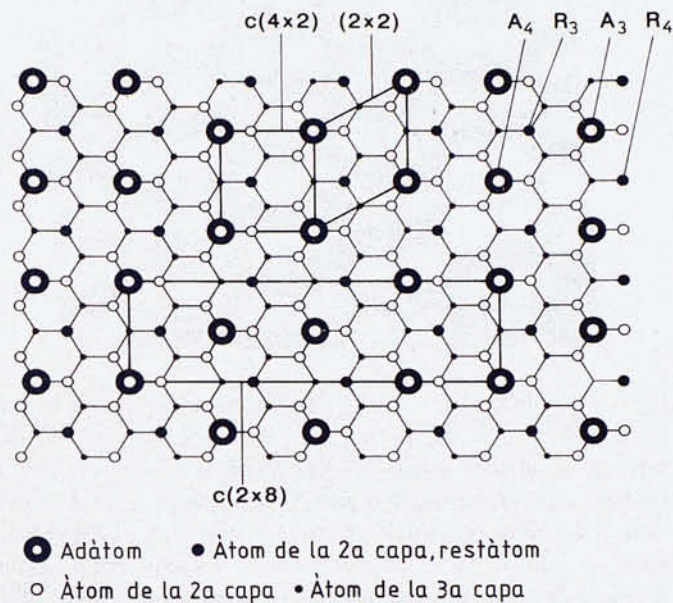


Figura 1: Representació esquemàtica de la reconstrucció d'equilibri de la cara (111) del germani o  $Ge(111)-c(2 \times 8)$  vista de cara. Els cercles més grans corresponen als adàtoms (A). Els cercles de mida intermèdia corresponen als àtoms de la segona capa. Aquells que tenen els quatre enllaços saturats apareixen clars, mentre que hem pintat foscos els que posseeixen un enllaç no saturat. Aquests darrers reben el nom de rest atoms en anglès (R). Classifiquem els adàtoms en dos tipus:  $A_3$  i  $A_4$  en funció de si l'adàtom considerat té 3 o 4 restàtoms en el seu veïnatge. La classificació per als restàtoms és equivalent; per exemple,  $R_3$  correspon a un restàtom amb 3 adàtoms en el seu entorn més proper. L'eix horitzontal és paral·lel a la direcció  $[\bar{1}\bar{1}2]$  i el vertical, a la  $[\bar{1}\bar{1}0]$

A partir dels primers treballs amb l'STM utilitzant polaritats positives i negatives de la mostra respecte a la superfície, es va assumir que la transferència de càrrega des dels lligams mig plens dels adàtoms cap als lligams mig buits dels restàtoms era d'un electró per cada parell adàtom-restàtom. Més tard es veié amb l'STM, i es confirmà amb càlculs d'estructura electrònica de primers principis (*ab initio*), que la transferència de càrrega és parcial, és a dir, que els adàtoms no perden totalment el quart electró en benefici dels restàtoms. Això, juntament amb el fet que els dos adàtoms i els dos restàtoms a l'interior d'una cel·la unitat no ocupen posicions equivalents, fa, doncs, que obtenir imatges de

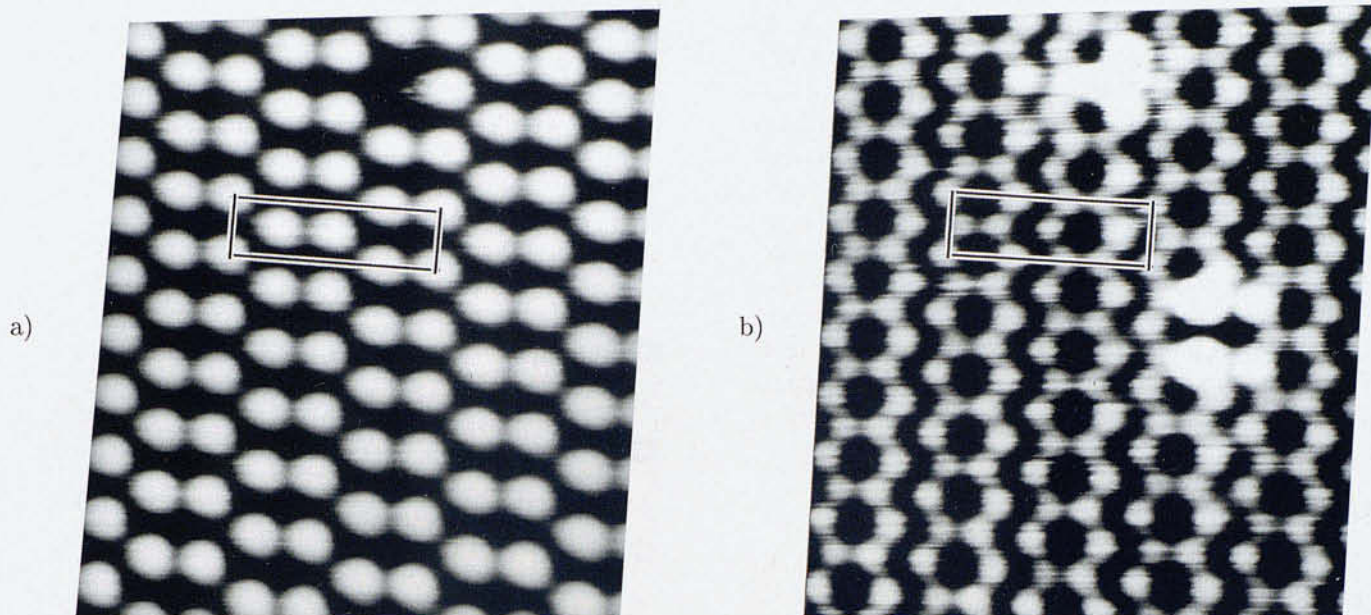


Figura 2: Imatges a corrent i tensió constants obtingudes amb l'STM d'una secció  $70 \times 75 \text{ \AA}^2$  de la cara (111) d'un cristall de germani fortament dopat amb galli. Donada la netedat de la superfície i de l'atmosfera (buit ultraalt) on la superfície ha estat preparada, aquesta adopta la seva reconstrucció d'equilibri, la  $c(2 \times 8)$ . Ambdues imatges foren obtingudes durant el mateix escombratge de la superfície però amb tensions de la mostra respecte a la punta diferents:  $+1 \text{ V}$  per a a) i  $-1 \text{ V}$  per a b). El valor del corrent túnel ( $6,7 \text{ nA}$ ) és el mateix en ambdós casos. A partir de la imatge a) diríem que tenim una superfície perfecta menys pel que fa a l'àtom que manca. Exactament on manca un adàtom a a) trobem un augment del contrast a b). Un altre augment del contrast apareix centrat en els quatre adàtoms al voltant d'un  $R_4$  a la imatge b), sense que hom pugui distingir, en aquesta mateixa zona, per a la imatge a), una variació del contrast respecte a una altra zona. Els marcs d'aquestes fotografies no són perpendiculars els uns respecte als altres, ja que les imatges inicials han estat deformades per compensar la deriva en  $x$  i  $y$  dels elements piezoelèctrics. La cel·la  $c(2 \times 8)$  apareix en superposició perquè es pugui comparar amb l'esquema de la figura 1

la superfície a diferents tensions permeti veure contrastos molt diferents entre àtoms situats pràcticament a la mateixa alçada.

Les imatges que discutirem en aquest article foren obtingudes en sistemes de buit ultraalt (pressions d'entre  $5 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$  i  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ ). Per tal d'obtenir la reconstrucció  $\text{Ge}(111)\text{-}c(2 \times 8)$ , la superfície del cristall és bombardejada amb ions d'argó de baixa energia ( $500 \text{ eV}$ ) mentre es deixa passar un corrent a través de la mostra per escalfar-la a temperatures de l'ordre de  $640^\circ\text{C}$ . Després de tallar el flux d'ions, es refreda la superfície. Els materials utilitzats en aquest treball eren cristalls de germani dopats amb una baixa concentració d'àtoms de Ga ( $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) i, per tant, de feble conductivitat ( $\sigma = 0,1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), pràcticament intrínsecs ( $\sigma_{\text{Ge}_{intr.}} = 0,02 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), així com cristalls molt dopats ( $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Aquests darrers presenten un seriós avantatge per al nostre estudi: hi ha molts més àtoms de galli per unitat de superfície. En efecte, deixant de banda fenòmens de segregació superficial, hauríem de trobar —de mitjana— un àtom de Ga en una de les dues capes que es repeteixen periòdicament seguint la direcció [111], dins d'un quadrat de  $17,5 \times 17,5 \text{ nm}^2$ . Com a punta, fem servir tungstè policristallí preparat per atac electroquímic amb sosa càustica (NaOH). Quan ens re-

sulta difícil obtenir la resolució atòmica, canviem de manera brusca la tensió de la mostra respecte a la punta de  $-5 \text{ V}$  a  $5 \text{ V}$  mentre el corrent túnel demanat és de l'ordre de  $20 \text{ nA}$ . Sovint aquest procediment força incontrolat —paga la pena dir-ho— és força efectiu per recuperar la resolució atòmica.

Per tal d'esbrinar on poden parar els àtoms de galli a la superfície  $c(2 \times 8)$  prenem imatges a diferents tensions entre la punta i la superfície. Atès que la superfície pot quedar modificada entre dues imatges (per exemple, pel salt d'un àtom d'un indret a un altre) tenim interès a poder obtenir imatges a dues tensions diferents durant la mateixa adquisició, simultàniament. Això es pot assolir escombrant d'esquerra a dreta amb una tensió, canviant la tensió un cop la punta arriba al final de la línia i tornant a escombrar la mateixa línia, aquest cop de dreta a esquerra, amb una altra tensió. La unitat electrònica de control s'ocupa de canviar la tensió al final de cada línia i esperar fins que el corrent s'hagi estabilitzat abans d'escombrar la mateixa línia en sentit contrari. S'enregistren separatament dues imatges senceres de la superfície, una agrupant els escombratges seguint un sentit, i l'altra, seguint el sentit oposat.

Atès que la imatge d'un sol àtom és el resultat de combinar unes quantes línies d'escombratge, aquesta

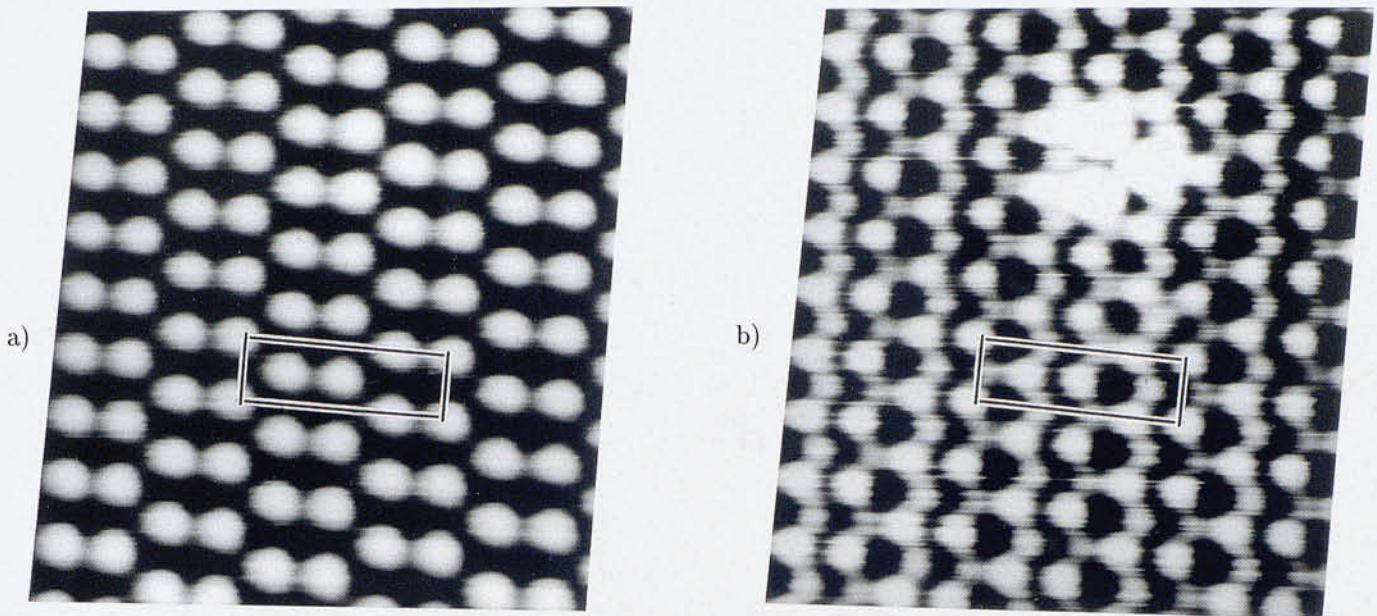


Figura 3: Exactament com en la figura 2, hem estudiat una altra secció  $70 \times 75 \text{ \AA}^2$  de la cara (111) d'un cristall de germani fortament dopat amb galli. Mentre que a la imatge a) obtinguda polaritzant a  $+1 \text{ V}$  la mostra respecte a la punta no s'observa cap pertorbació en la periodicitat del contrast, a b) veiem clarament que hi ha un augment del contrast localitzat en els tres adàtoms al voltant del restàtom  $R_3$

tècnica (que rep en anglès el nom de *dual-polarity imaging*, DPI) permet assegurar-se que les dues imatges han estat obtingudes exactament damunt de la mateixa superfície. Si mai es produeix el salt d'un àtom d'un indret a un altre, ho podem detectar en les dues imatges, ja que apareix una discontinuïtat en la imatge, exactament a la línia on es trobava la punta quan l'àtom s'ha mogut. Aquí no descrivim cap d'aquestes situacions. Notem que les dues imatges corresponen al mateix bocí de la superfície en el benentès que corregim la petita deriva deguda a la histèresi dels elements piezoelèctrics seguint la direcció d'escombratge. Aquest corrimment o *offset* entre les dues imatges es pot determinar fàcilment realitzant el mateix experiment sense variar la tensió als extrems de cada línia. Com que les dues imatges han de ser equivalents, menys pel que fa al corrimment degut a la deriva dels elements piezoelèctrics, podem determinar-lo superposant les dues imatges.

Apliquem aquesta tècnica utilitzant dues tensions de diferent polaritat. Quan la mostra és positiva respecte a la punta, estem investigant els estats buits de la superfície. Som sensibles, sobretot, als lligams —pràcticament buits— dels adàtoms. La figura 2a i la figura 3a, obtingudes a  $+1 \text{ V}$ , mostren els adàtoms ordenats segons la representació esquemàtica de la figura ???. En totes les figures hem sobreposat la cella  $c(2 \times 8)$  per tal que el lector pugui relacionar les imatges STM amb els esquemes.

En la figura 2b, produïda amb una tensió de la superfície respecte a la punta negativa ( $-1 \text{ V}$ ), observem

dos indrets on la reconstrucció  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$  està pertorbada. Només el defecte situat al capdamunt de la imatge té una correspondència evident a tensió positiva ( $+1 \text{ V}$ ): la manca d'un adàtom del tipus 3 ( $A_3$ ) (vegeu la figura 2a). Al contrari, per l'altre defecte —consistent en un fort augment del contrast localitzat en quatre punts—, no podem distingir cap indicació a tensió positiva (figura 2a). Sorprenentment, aquest segon defecte no sembla que afecti suficientment els estats electrònics buits dels adàtoms per produir canvis de contrast observables per la tensió escollida.

L'adàtom  $A_3$  que manca a la part superior de la figura 2a deixa tres lligams no saturats que han de ser responsables de l'augment considerable del contrast a tensió negativa (figura 2b). La càrrega apareix extensament distribuïda a l'interior d'un triangle amb restàtoms als vèrtexs (figura 4a). Òbviament, s'ha d'haver transferit una mica de càrrega dels lligams que estaven saturats abans que l'adàtom manqués als lligams no saturats dels restàtoms veïns.

Pels dos altres defectes (figura 2b —a mitja alçada— i figura 3b), que són invisibles a tensió positiva (figura 2a i figura 3a), observem dues característiques comunes a ambdós: un *augment important* del contrast allà on hi ha adàtoms i l'*absència* de la imatge característica del restàtom dins del polígon format pels adàtoms (figura 2b i figura 3b). El lector pot seguir fàcilment el que diem amb l'ajut de les figures 4b i 4c. L'absència de variacions de contrast en les imatges obtingudes a tensió positiva (figura 2a i figura 3a) suggereix un origen més aviat elec-

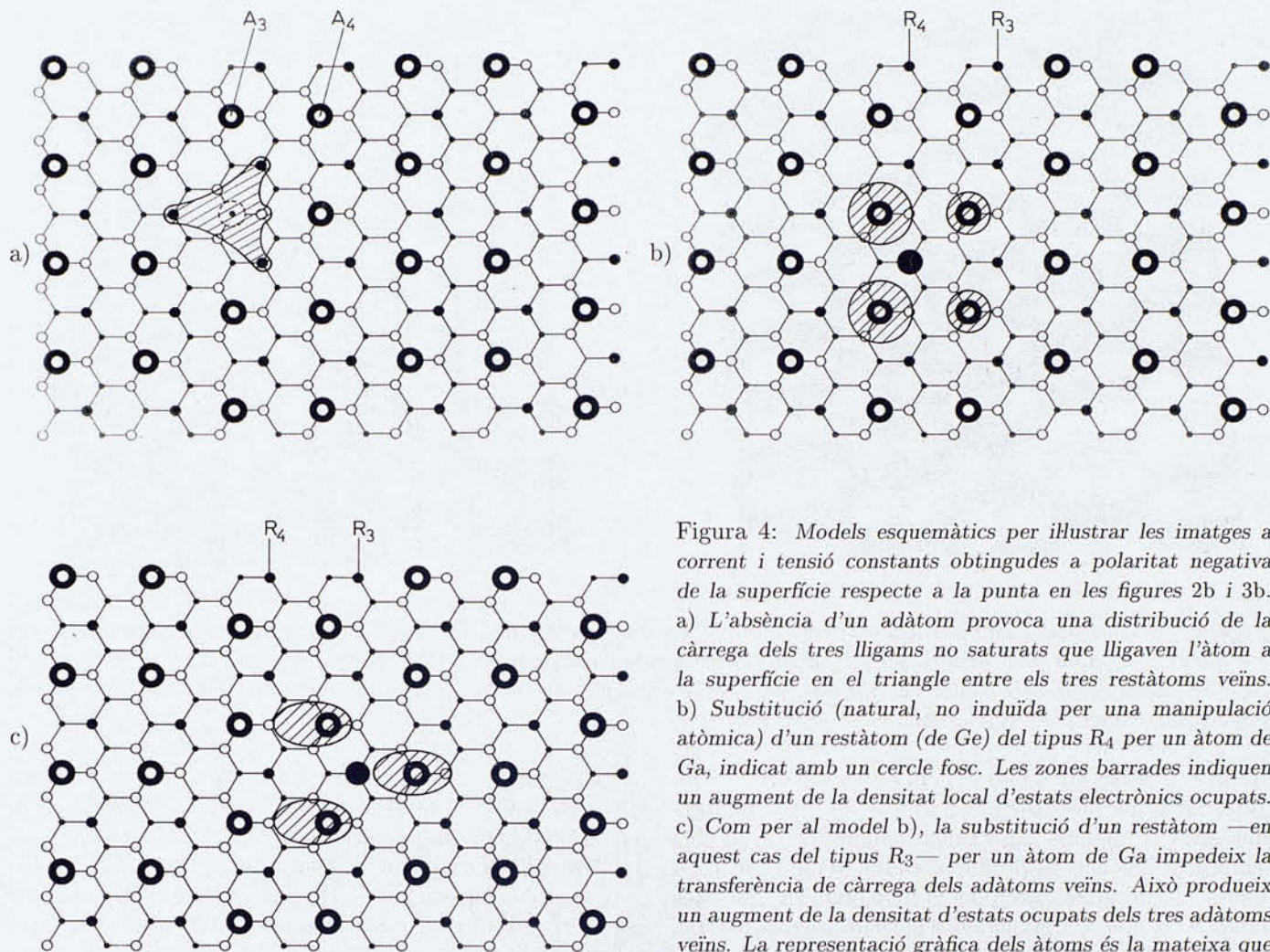


Figura 4: Models esquemàtics per il·lustrar les imatges a corrent i tensió constants obtingudes a polaritat negativa de la superfície respecte a la punta en les figures 2b i 3b. a) L'absència d'un adàtom provoca una distribució de la càrrega dels tres lligams no saturats que lligaven l'àtom a la superfície en el triangle entre els tres restàtoms veïns. b) Substitució (natural, no induïda per una manipulació atòmica) d'un restàtom (de Ge) del tipus R<sub>4</sub> per un àtom de Ga, indicat amb un cercle fosc. Les zones barrades indiquen un augment de la densitat local d'estats electrònics ocupats. c) Com per al model b), la substitució d'un restàtom —en aquest cas del tipus R<sub>3</sub>— per un àtom de Ga impedeix la transferència de càrrega dels adàtoms veïns. Això produeix un augment de la densitat d'estats ocupats dels tres adàtoms veïns. La representació gràfica dels àtoms és la mateixa que a la figura 1

trònic per l'aparició d'un fort contrast a tensió negativa.

Podem comprendre aquest comportament tan asimètric si tenim en compte que, per a tensions negatives de la superfície respecte a la punta (per exemple, per a  $-1$  V), el corrent està dominat pels estats ocupats d'energia més elevada de la mostra, com podem veure a la figura 5b. Aquests estats són estats pròpiament de superfície, situats dins del gap de volum, i d'energia pròxima al nivell de Fermi. Ben al contrari, per a una tensió de  $+1$  V, la contribució que domina dins del corrent túnel prové d'estats buits de la mostra, aproximadament  $0,7$  eV pel damunt de la vora de la banda de valència de la mostra (figura 5a). A aquesta energia la contribució dels estats superficials és força reduïda. Atès que no hi ha un canvi significatiu de la densitat d'estats en aquesta energia, la figura a tensió positiva no mostra res d' excepcional. Com ja hem apuntat, quan la tensió de la mostra és negativa respecte a la punta, la contribució dominant al corrent túnel —donada la dependència exponencial— prové dels estats ocupats d'energia més alta. Com podem comprendre que aquests estats localitzats als adàtoms estiguin més plens que els

que formen part d'una zona perfecta de la superfície? Per alguna raó, la transferència de càrrega d'aquests adàtoms cap als restàtoms situats enmig d'ells està minvada.

L'origen d'aquestes modificacions sorprenents de contrast es troba en la substitució de restàtoms de germani per àtoms de galli. Un àtom de galli pot substituir un restàtom de germani i garantir la coordinació amb els veïns. No obstant això, el galli no deixa un lligam no saturat en superfície i, per tant, no pot haver-hi transferència de càrrega dels 4 (o 3) adàtoms del seu veïnatge cap a ell (figures 4b i c). L'absència d'un quart lligam en el Ga, fa que els restàtoms de galli no presentin cap lligam no saturat, cosa que també explica que no «vegem» el senyal corresponent als estats ocupats d'un lligam no completament saturat allà on es troba el Ga en les figures 2b i 3b. (Això es veu molt més clarament en la figura 2b que en la figura 3b.)

Hem vist, doncs, que l'STM pot esdevenir un instrument molt potent per analitzar no només la topografia de la superfície sinó també les seves propietats electròniques. De fet, més rigorosament, hauríem de dir

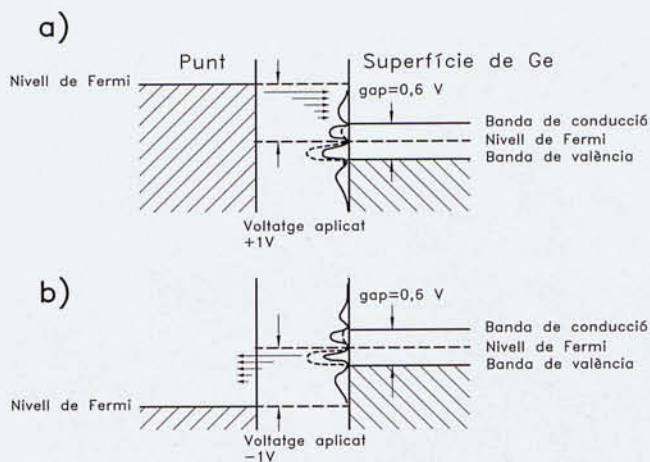


Figura 5: Procés de pas d'electrons per efecte túnel entre la punta i la superfície en un indret proper a un restàtom substituït. Les corbes representen la densitat d'estats electrònics per un adàtom en una zona perfecta (corba contínua) i pertorbada (corba discontinua). La magnitud de la probabilitat d'aquest procés túnel ve donada per la mida de les fletxes. a) No s'observa cap canvi significatiu en el corrent túnel entre l'estructura de bandes normal i la pertorbada com esperem per a tensions positives de la mostra respecte a la punta, ja que la contribució al corrent dels estats superficials propers al nivell de Fermi és petita. b) Apareix un canvi molt important del corrent túnel per a tensions negatives de la superfície respecte a la punta, ja que el corrent túnel està dominat per estats superficials pròxims (situats per sota) del nivell de Fermi. Noteu que el nivell de Fermi ha estat dibuixat exactament en el mig de la zona prohibida (o gap) per senzillesa. La densitat d'estats superficials que hem dibuixat és esquemàtica

que la informació que s'obté amb l'STM treballant a corrent i tensió constants és una barreja de topografia i informació electrònica. Això, com hem vist, no representa un obstacle per poder —en certs casos, com el que acabem de descriure— distingir espècies químiques diferents. En aquestes circumstàncies la microscòpia d'efecte túnel permet assolir nivells de detecció química impensats abans amb tècniques com ara l'espectroscòpia Auger (AES), la fotoemissió (UPS i XPS), l'espectroscòpia de massa d'ions secundaris (SIMS) i l'espectroscòpia de dispersió d'ions (ISS). Una altra conclusió, més indirecta, però també més fonamental, de l'anàlisi que acabem de presentar és que no té sentit parlar de «la imatge STM d'una superfície semiconductora» ja que una imatge STM d'una superfície amb gap i estats ocupats i buits de localització espacial molt diferent depèn del valor de la tensió entre la mostra i la punta. Cal donar sempre el valor de la tensió i del corrent entre la mostra i la punta quan es presenten les imatges obtingudes amb l'STM. No s'hi val a fer córrer la idea de l'existència d'una relació bijectiva entre una superfície i una imatge STM.

## Manipulació grollera: polsos de tensió amb el llaç de realimentació negativa tancat

En l'apartat anterior hem vist com l'STM és l'instrument escaient per esbrinar —a escala de l'àtom— l'estructura electrònica al voltant d'un àtom dopant substituent, és a dir, al voltant d'un àtom d'un element diferent de l'element propi de la superfície i del volum subjacent. En aquest apartat volem mostrar com la punta d'un microscopi d'efecte túnel pot modificar una superfície i induir processos dinàmics.

Durant l'obtenció d'imatges de la cara (111) de l'or a tensió i corrent constants, 1 V i 100 pA, vam aplicar una pulsació de tensió de 8 V durant 20 ms. En tot moment durant l'experiment, que també fou realitzat en buit ultraalt, el llaç de realimentació negativa romangué tancat. En augmentar la tensió pràcticament un factor 10, el corrent augmenta moltíssim. Però, com que el llaç de realimentació negativa està tancat, aquest obliga la punta a allunyar-se de la superfície per tal que el corrent túnel retrobi el valor de consigna. Les primeres imatges (figura 6) obtingudes amb el mateix STM just després d'efectuar aquesta manipulació ens permeten d'aclarir quin és el resultat d'haver fet passar un corrent molt fort, de l'ordre del microampere, entre la punta i la superfície. Exactament a l'indret on hem realitzat la manipulació, observem la presència d'una estructura circular deguda a un escalfament local de la superfície i posterior recristallització. Aquesta estructura no és l'única novetat que observem. A més a més d'aquesta, apareix una munió d'agregats damunt de la superfície que envolta el torus; són àtoms d'or que han estat dipositats per evaporació local des de la zona de la superfície on s'ha format l'estructura circular.

Per adquirir cadascuna de les imatges de la figura 6 vam trigar 90 s. A mesura que passa el temps, veiem com la mida dels agregats petits disminueix i la dels grans augmenta. Això és el resultat d'un procés difusiu; els àtoms d'or de les vores dels agregats tenen certa mobilitat. Com que la proporció d'àtoms de la vora respecte al total d'àtoms d'un agregat és més gran per als agregats petits que per als grans, aquests últims creixen a costa dels petits. Això confirma el fet que una modificació o manipulació de la superfície a escala nanomètrica engendra un procés dinàmic a la mateixa escala. El resultat d'una manipulació tan poc controlable no sembla massa útil per implementar-lo en un procés reproductible i fiable com el que es necessita per a la construcció de dispositius. De fet, la superfície tampoc s'hi adiu massa. Al nostre entendre, una bona superfície per manipular àtoms i aconseguir construir dispositius a escala atòmica<sup>1</sup> ha de satisfer els dos requisits següents:

1. Els àtoms no poden ocupar més que un nombre finit de posicions damunt de la superfície.

<sup>1</sup>Una bona taula de treball per disposar àtoms a la carta i fer-los descriure una dinàmica volguda.

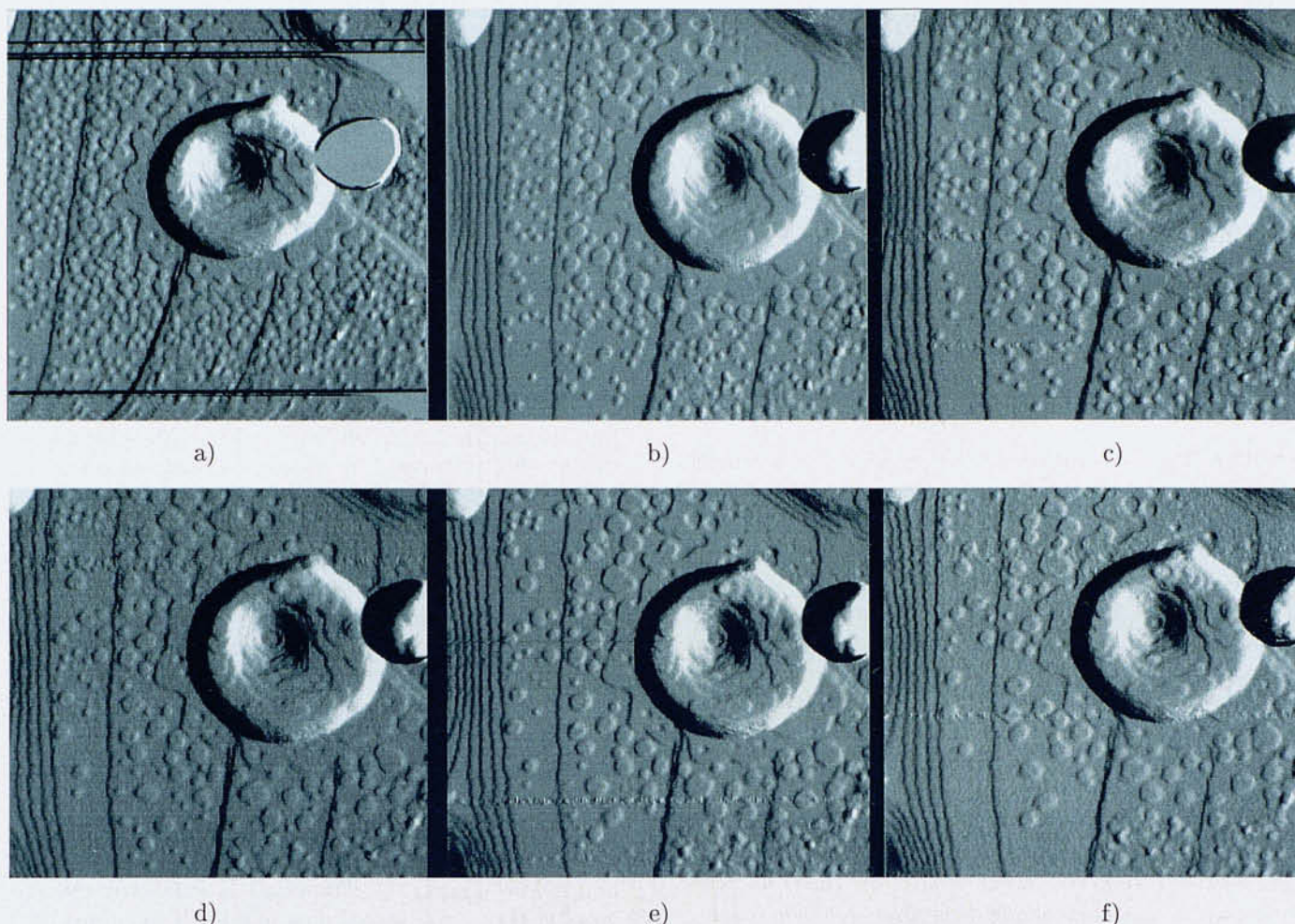


Figura 6: Seguiment d'una zona de  $2000 \times 1900 \text{ \AA}^2$  d'una superfície  $\text{Au}(111)$  on hem produït una pulsació de tensió de la mostra respecte a la punta de 8 V durant 20 ms. Les sis imatges, de la a) a la f), mostren que hi ha processos de difusió a temperatura ambient que permeten que la mida dels agregats d'or vagi creixent mentre la seva densitat disminueix. La deformació de la primera imatge respecte a les posteriors és deguda a la deriva dels elements piezoelèctrics després de la manipulació

2. Uns pocs àtoms han de poder moure's a la vegada que la resta roman ben fixa.

Obviament per a una superfície metàl·lica serà més difícil —sobretot a temperatura ambient— de satisfer aquests requisits que per a una superfície semiconductora. Per tal de continuar avaluant les possibilitats d'utilitzar la manipulació de la matèria àtom per àtom per construir dispositius, ens convé retornar a la  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$  ja que en aquesta superfície se satisfà la condició 1 —com hem vist en el segon apartat— i també se satisfà la condició 2, com veurem en el proper apartat.

### Nanomanipulació fina: extracció d'un sol àtom de germani. Seguiment de la llacuna produïda

Fins a l'adveniment de l'experiment que descriurem tot seguit, només es coneixien dos camins per activar la mobilitat dels àtoms d'una superfície. El primer és ben senzill: consisteix a escalfar la superfície. Els àtoms vibren

amb una amplitud més gran i poden arribar a superar les barreres energètiques a la difusió, cosa que fa que es trenquin els enllaços covalents que els mantenen a la posició inicial i se n'estableixin de nous durant i després del salt. Una manera d'activar la difusió sense variar la temperatura s'assoleix dipositant algun element que activa la mobilitat dels àtoms de la superfície del cristall. En el cas de la cara (111) del germani, s'ha estudiat, amb l'STM, l'augment de la mobilitat dels àtoms de Ge en presència d'àtoms de plom. Tot seguit descriuim una nova manera d'activar la mobilitat dels adàtoms d'una superfície  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$  mantenint-la a la mateixa temperatura i sense afegir cap altre element al damunt. Respecte als dos mètodes que hem citat al principi (escalfament i dipòsit), el tercer es diferencia dels altres dos sobretot pel fet que l'augment de la mobilitat està localitzat allà on nosaltres volem, ja que és el resultat d'una manipulació a escala atòmica controlada en l'espai i en el temps per nosaltres.

En un reticle perfecte, com en el de la reconstrucció

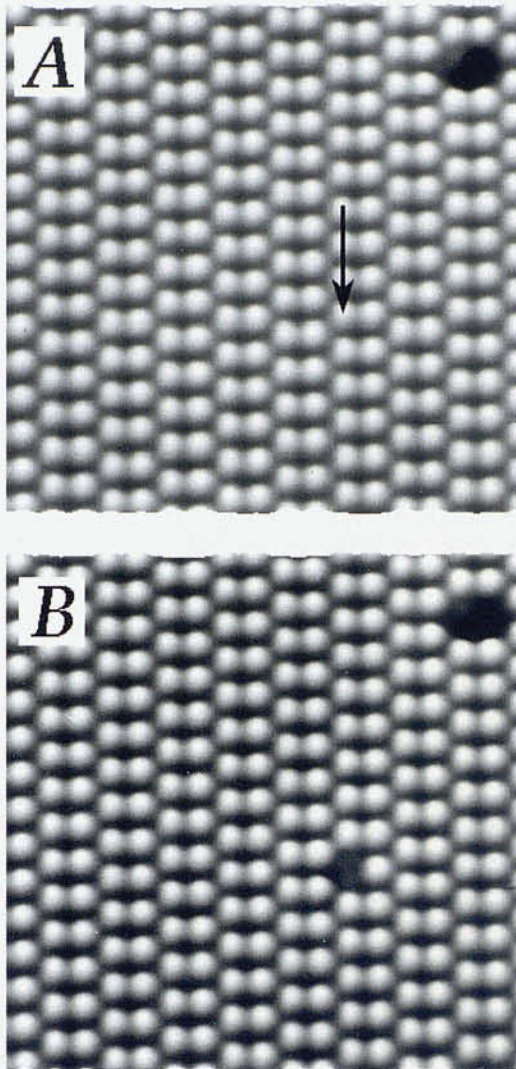


Figura 7: Imatge de la superfície  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$  obtinguda a  $+1 \text{ V}$  i  $1 \text{ nA}$  amb l'STM. A) El defecte situat al costat dret superior de la imatge ens serveix de punt de referència. La fletxa indica l'adàtom de germani, damunt del qual hem situat la punta de tungstè per realitzar l'extracció d'un àtom. B) Resultat de la manipulació amb la punta; hem produït una llacuna monoatòmica

$\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$ , no hi ha difusió si els àtoms no troben espais buits —llacunes— que els permeten d'abandonar la posició que ocupen per ocupar-ne una altra de coordinació equivalent. Intuïtivament podem entendre que la mobilitat dels àtoms d'una superfície existirà: 1) si alguns àtoms tenen la possibilitat de trobar una posició de coordinació equivalent en el veïnatge a la posició on es troben, i 2) si l'energia tèrmica<sup>2</sup> és prou gran respecte a les barreres energètiques d'aquesta superfície a la temperatura d'estudi per tal que els salts d'una po-

<sup>2</sup>Donada la massa del germani, unes setanta vegades més gran que la de l'hidrogen, no contemplem la possibilitat que un sol adàtom es pugui desplaçar entre dues posicions per efecte túnel.

sició a l'altra siguin prou freqüents per poder ser observats sovint durant el transcurs d'un experiment (algunes hores).

El requeriment per satisfer el primer punt consisteix a produir, com a mínim, una llacuna. La seva presència ha de permetre —si l'energia tèrmica és suficient— que un dels àtoms del voltant d'ella s'hi installi deixant rere seu la llacuna, que d'aquesta manera es comença a desplaçar, a difondre damunt de la superfície. Exactament això és el que succeeix quan amb la punta de tungstè de l'STM arrenquem un adàtom de la  $\text{Ge}(111)\text{-c}(2 \times 8)$  com mostrem en les figures 7A i B. Per arrencar un sol adàtom de la superfície, procedim de la manera següent: 1) situem la punta damunt de l'adàtom escollit que indiquem amb una fletxa en la figura 7A; 2) obrim el circuit tancat de realimentació negativa del corrent i apropem la punta cap a l'adàtom uns  $2 \text{ \AA}$ , a velocitat uniforme, durant uns  $25 \text{ ms}$ ; 3) modifiquem la tensió de la superfície respecte a la punta de  $+1 \text{ V}$  a  $+4 \text{ V}$ , i la mantenim constant durant  $10 \text{ ms}$ ; 4) restablim el valor de la tensió de la superfície respecte a la punta a  $+1 \text{ V}$  i fem retrocedir la punta, a la mateixa velocitat que durant l'aproximació, fins que la distància relativa entre aquesta i la superfície és la mateixa que abans d'escometre la manipulació atòmica.

Seguint aquesta recepta aconseguim arrencar adàtoms de manera reproducible, com ensenyem en la figura 7B. Cal esmentar, però, que l'estructura i la química de l'àpex de la punta o nanopunta responsable del corrent túnel esdevé un paràmetre de molta importància a l'hora de quantificar la probabilitat d'extreure un adàtom per la mateixa distància d'aproximació entre la punta i la superfície, i per la mateixa durada i magnitud del pols de tensió. És important, doncs, saber amb quina mena de punta treballem quan obtenim nivells d'extracció elevats. Sabem que totes les nanopuntes que forneixen a  $+1 \text{ V}$  una diferència de relleu entre els adàtoms i els restàtoms de més d' $1 \text{ \AA}$ , com la que observem en la figura 7, han estat preparades *in situ* aplicant la tècnica d'arrencament que hem descrit abans. Després d'haver preparat en buit ultraalt una punta de tungstè per bombardeig iònic, obtenim imatges on es poden veure tant els adàtoms com els restàtoms. Després d'arrencar un adàtom, només observem els adàtoms i la punta esdevé molt estable. És a dir, quan prosseguim fent extraccions d'àtoms, no observem ni un canvi en el relleu de la superfície ni un canvi en les corbes  $I = I(z)$  del corrent en funció de la distància relativa entre la punta i la superfície. Això ens fa pensar que aquestes nanopuntes tenen un àtom de Ge a l'àpex. És possible que l'enllaç Ge-W sigui més estable que els W-W i Ge-Ge per aquesta configuració particular al final de la nanopunta, força diferent de les que podríem trobar en el volum.

Els defectes que apareixen de manera natural després



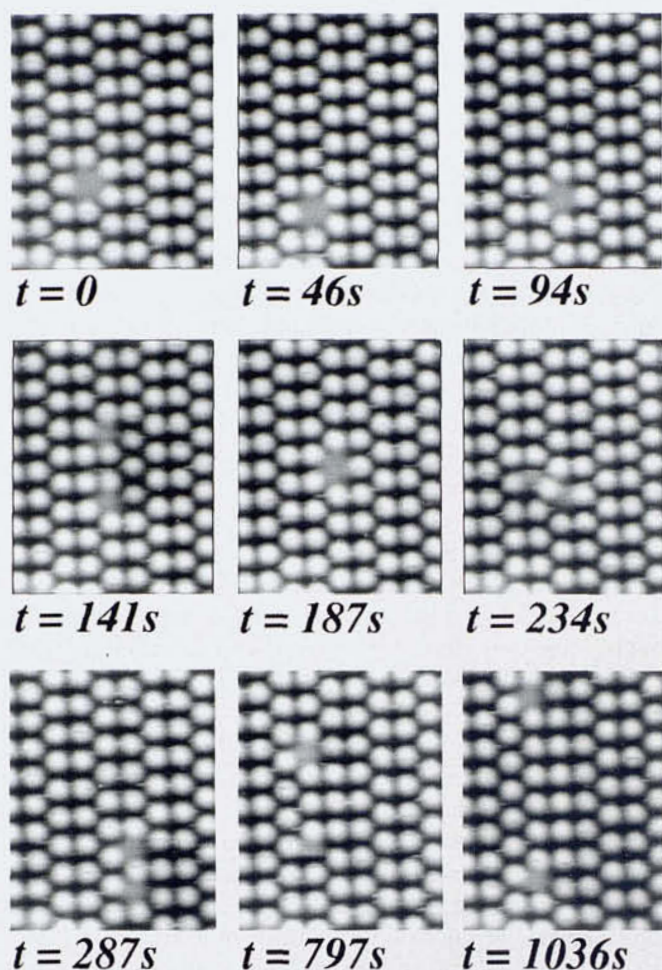


Figura 8: Imatges de la mateixa zona de la superfície Ge(111)-c(2 × 8) obtingudes amb l'STM. Aquestes imatges mostren la difusió de la llacuna monoatòmica produïda de manera controlada amb l'STM. Mentre que les imatges a 0, 46, 94, 141, 187, 234 i 281 s són consecutives, les imatges a 797 i 1.036 s corresponen a imatges seleccionades entre les posteriors per mostrar força adàtoms, tres i sis, respectivament, en posició  $T_4$  metastable. Totes les imatges foren obtingudes a +1 V i 1 nA, i no vam detectar cap variació de la corrugació que indiqués un canvi de morfologia de la punta.

de la preparació de la mostra (vegeu l'apartat 2) com el que apareix a la part superior dreta de les figures 7A i B no es desplacen a temperatura ambient i, per tant, els utilitzem sense risc com a punts de referència durant l'experiment gràcies al seu relleu característic,  $\approx 0,5 \text{ \AA}$  per sota del de les llacunes produïdes amb l'STM. Estudiem el desplaçament de la llacuna escombrant una regió d'aproximadament  $150 \times 150 \text{ \AA}^2$  a una velocitat d'escombratge aproximada de 40 s/imatge. Entre dues topografies consecutives, el desplaçament net de la llacuna és el resultat d'una sèrie de salts elementals dels adàtoms, que corresponen a saltar de les posicions  $T_4$

ocupades a les buides.<sup>3</sup> El moviment de la llacuna no és induït pel moviment de la punta, ja que el nombre d'imatges que mostren el moviment dels adàtoms durant l'escombratge és semblant a l'estimació del temps necessari per escombrar un adàtom.

Les figures 8 ( $t = 0, 46, 94$  i  $187$  s) mostren les configuracions d'adàtoms observades més sovint després d'haver produït la llacuna; tots els adàtoms estan situats en posicions  $T_4$  estables, és a dir, a les posicions ocupades de la superfície Ge(111)-c(2 × 8) intacta. Les dues configuracions diferents per a aquestes disposicions atòmiques estan il·lustrades en les figures 9 a) i b). Encara que menys sovint, també trobem els adàtoms en les quatre configuracions c), d), e) i f) de la figura 9 (vegeu, per exemple, la figura 8 per a  $t = 234$  i  $287$  s). En aquests casos, només un adàtom es troba en una posició  $T_4$  metastable, buida en la reconstrucció Ge(111)-c(2 × 8). Per a aquestes configuracions, diem que la llacuna es troba «partida en dos bocins» centrats en posicions  $T_4$  estables i veïnes més properes. Si hi ha més d'una posició  $T_4$  metastable ocupada en el mateix instant —com ocorre en la figura 8 per a  $t = 141, 797$  i  $1.036$  s— la llacuna s'estén sobre més de dues posicions estables seguint la

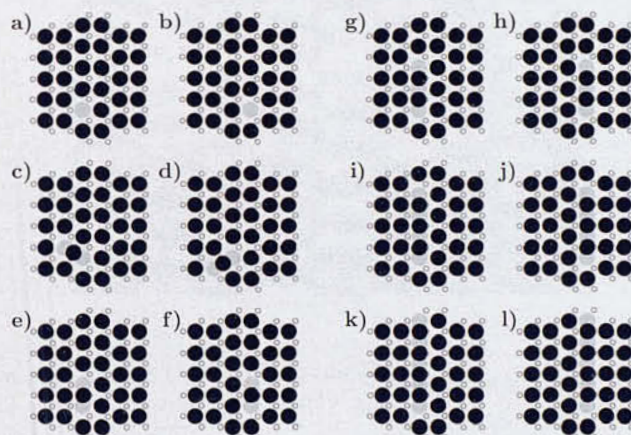


Figura 9: Representació esquemàtica de les diferents configuracions dels adàtoms al voltant d'una llacuna monoatòmica produïda de manera controlada amb la punta de l'STM. A les configuracions a) i b) tots els àtoms estan en posicions  $T_4$  estables, mentre que per a la resta, un sol adàtom c) i d) o més d'un g) a l) ocupen posicions  $T_4$  metastables. Els cercles foscos corresponen als adàtoms i els petits cercles clars, als àtoms amb un enllaç no saturat de la segona capa o restàtoms

direcció  $[1\bar{1}0]$ . Com més gran és el nombre d'adàtoms en posicions  $T_4$  metastables per a una configuració, menys sovint observem aquesta configuració. De fet, no fou observada cap configuració amb més de sis adàtoms en

<sup>3</sup>La T de  $T_4$  correspon al mot anglès *top* i el 4 al nombre d'enllaços saturats que hi ha, ja que l'adàtom es troba immediatament damunt d'un àtom de la tercera capa a la vegada que en satura tres de la segona capa situats a  $120^\circ$  un de l'altre.

posició metastable, com en la figura 8 ( $t = 1.036$  s), i només les configuracions fins a 4 adàtoms (figura 9 g-l)) han aparegut prou sovint per ser incloses en l'anàlisi de les dades. Fixeu-vos que —amb les nanopuntes que utilitzem— podem distingir entre les configuracions a) i b), c) i d), etc., adquirint imatges a tensió negativa de la superfície respecte a la punta (vegeu l'apartat 2).

El moviment d'una llacuna generada per extracció controlada s'acaba quan la llacuna s'incorpora a un dels defectes immòbils presents a la superfície, com el que apareix al cantó superior dret de la figura 7. Les llacunes mòbils també poden quedar atrapades en un punt de la superfície on no observem cap anomalia. La raó d'aquest fet pot provenir de la presència de defectes atòmics substituents a la segona capa (en els restàtoms) com els que hem presentat al segon apartat. És per això que en l'anàlisi estadística de les configuracions observades (figura 9), no hem considerat cap sèrie de difusió lacunar per a la qual la llacuna pràcticament no es desplaça. A partir de l'anàlisi de quatre sèries enregistrades a raó d'aproximadament 40 s/imatge durant 4.237, 3.000, 1.399 i 738 s, respectivament, hem obtingut les probabilitats d'observar cadascuna de les 12 configuracions diferents (figura 9). La probabilitat d'observar una distribució local d'adàtoms depèn de l'energia lliure de les posicions ocupades d'adàtoms. Com més baixa és l'energia lliure d'una configuració, més sovint observem aquesta configuració. El fet que dues posicions atòmiques del tipus  $T_4$  buides (les configuracions a) i b) de la figura 9) estiguin envoltades per 3 o 4 àtoms de la segona capa, implica que un adàtom en cadascuna de les dues posicions no té la mateixa energia de lligam. Això correspon a la diferència de càrrega electrònica transferida des de l'adàtom als 3 o 4 àtoms de la segona capa veïns del primer, com ha estat corroborat per càlculs *ab initio*. No sorprèn, doncs, que les energies lliures per a les configuracions a) i b) també siguin diferents, cosa que sabem gràcies al fet que la configuració a) és aproximadament dues vegades més probable que la b). Les configuracions observades menys sovint corresponen a distribucions amb adàtoms en posicions metastables (configuracions c) a l) de la figura 9), d'energies lliures més elevades que les de les configuracions a) i b).

En contra de l'anàlisi de les probabilitats experimentals per deduir diferències d'energies lliures que fem aquí, es podria argüir que hi ha altres configuracions d'energies lliures comparables, però que no són accessibles pel sistema, atès que hi ha barreres energètiques d'activació molt importants entre el sistema en l'estat en què el preparam i aquestes configuracions. Sortosament per a nosaltres, la natura covalent de la coordinació del Ge redueix les possibles posicions dels adàtoms només a dues: la  $H_3$  i la  $T_4$ .<sup>4</sup> Com ja hem dit, els càlculs d'es-

tructura electrònica indiquen que les posicions  $H_3$  estan desfavorides des del punt de vista energètic. Per tant, les configuracions observades corresponen a totes les configuracions rellevants de l'espai de les fases. És per aquest motiu que podem assumir que el sistema està en equilibri termodinàmic. Sota aquesta hipòtesi que acabem de justificar, podem obtenir les diferències en energia lliure (que inclou la contribució de l'energia de lligam i la de l'entropia vibratòria) entre configuracions.

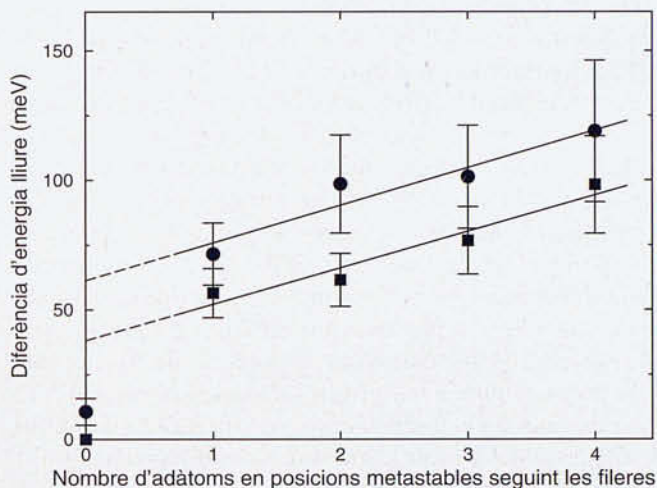


Figura 10: Energia lliure per a les configuracions d'adàtoms observades en una llacuna monoatòmica produïda per l'STM en funció del nombre d'adàtoms situats en posicions metastables seguint la direcció  $[1\bar{1}0]$ . Aquests valors d'energia lliure procedeixen de les freqüències termodinàmiques observades per a cada configuració. Els quadrats i els cercles corresponen a les configuracions a), e), g), i), k) i b), f), h), j), l), respectivament, que apareixen en la figura 9

En la figura 10 presentem els resultats de l'anàlisi de l'energia lliure per a cada configuració en funció del nombre d'adàtoms en posicions  $T_4$  metastables al llarg de les fileres d'àtoms paral·leles en la direcció  $[1\bar{1}0]$ . L'energia lliure augmenta amb el nombre d'àtoms en posicions metastables ( $n$ ) i aquest augment ( $14 \pm 5$  meV per a cada nou àtom en posició metastable) és constant dins de l'error experimental. A més a més, el pendent és independent del costat de la cèl·lula unitat on es troba la llacuna. Si extrapolem el comportament lineal de l'energia lliure cap a  $n = 0$  no retrobem les diferències d'energia lliure mesurades.<sup>5</sup> De fet, la diferència entre els valors extrapolats i els valors mesurats per a  $n = 0$  podria venir del canvi que s'origina a les vores de la llacuna quan aquesta es divideix en dos. Aquesta explicació és consistent amb el fet que un cop la llacuna està dividida en dos ( $n$  més gran o igual a 1) les dues vores de les dues mitges llacunes no canvien en variar  $n$ , ja que només s'aparten una de l'altra guardant la mateixa distribució

<sup>5</sup> $n = 0$  significa que no hi ha cap adàtom en posició metastable, és a dir, que la llacuna no està dividida en dues parts —configuracions a) i b) de la figura 9.

<sup>4</sup>La H de  $H_3$  correspon al mot anglès *hollow* i el 3 al nombre d'enllaços de la segona capa que l'adàtom satura.

d'adàtoms i enllaços. Per tant, és plausible que l'energia lliure d'una configuració amb  $n$  més gran o igual a 1 vingui donada exclusivament pel nombre d'adàtoms en posicions metastables i, més concretament, com a suma de les contribucions de cada adàtom que considerem independent dels altres. D'aquesta manera justifiquem l'augment lineal de l'energia lliure en funció del nombre d'adàtoms en posicions metastables.

Per concloure aquest apartat direm que podem activar un procés dinàmic a escala atòmica mitjançant una manipulació a la mateixa escala consistent a treure un adàtom amb la punta d'un STM. L'estudi de la difusió de la llacuna —el procés dinàmic que hem activat artificialment— ens permet obtenir informació detallada de les energies dels adàtoms de Ge de la superfície Ge(111)-c(2 × 8). Hem obtingut diferències d'energia lliure entre configuracions atòmiques, diferències que podran ser contrastades amb càlculs computacionals. Tanmateix, per determinar la contribució de l'entropia de vibració (inclosa dins de l'energia lliure) i poder determinar les diferències d'energies de lligam, caldria poder realitzar mesures a temperatura variable. El mètode que hem desenvolupat per mesurar diferències d'energies lliures i que permetrà obtenir diferències d'energies de lligam i d'entropies de vibració es basa en una utilització dual de l'STM. Per crear la llacuna, utilitzem l'STM com un manipulador (unes pinces) a escala atòmica i, després, per seguir el moviment de la llacuna monoatòmica, el fem servir com un observador (una càmera de vídeo) a escala atòmica.

## Somniem desperts

Com hem pogut veure en les experiències que us acabem de descriure, el camí cap al control de la matèria a escala atòmica ha avançat força en els darrers anys. Durant el segle d'or de la química, el XIX, els humans vam fer-nos mestres del control de les reaccions entre àtoms i molècules. Reaccions, però, que hem arribat a comprendre pesant, mesurant corrents electroquímics, investigant les posicions dels àtoms i molècules amb raigs X, amb electrons, etc. —sense poder veure mai fins ara què fan uns àtoms i molècules concrets durant la reacció. En el segle XX, que s'acaba aquest any, hem après a esberlar nuclis atòmics utilitzant neutrons. Atès que en trencar un nucli atòmic sovint s'obtenen neutrons, som capaços d'utilitzar els neutrons produïts per la fissió d'un sol àtom per produir fissions en altres àtoms veïns. Malgrat que aquests processos en cadena ocorren a escala atòmica, els humans només sabem controlar-los indirectament, amb això vull dir, a partir de la mesura de magnituds macroscòpiques extensives com ara l'energia despesa, o intensives com ara la temperatura del combustible o material físsil. Contràriament, en els experiments que hem presentat en els apartats de «Manipulació grossera» i «Manipulació fina», el control s'estableix —

directament— a partir dels canvis en la imatge, sigui electrònica (STM), topogràfica (AFM), etc., dels àtoms i no a partir del producte de la reacció que hem activat (sigui la quantitat de la nova substància que necessitem o de l'energia que volem produir).

Els microscopis d'efecte túnel i de forces atòmiques són instruments més potents, curiosos i traçuts que els microscopis electrònics d'escombratge o de transmissió. La potència els és reconeguda per la seva capacitat d'augment més gran i per la possibilitat d'investigar qualsevol material. La cura amb què treballen aquests microscopis —el fet de no ser destructius— és el resultat del seu principi de funcionament, no hi ha camps elèctrics macroscòpics intensos i es pot treballar en medi líquid sense aturar els processos biològics o químics que s'hi esdevenen. Finalment, parlem de traça, ja que tractem del control a escala atòmica, per sota del nanòmetre.

Estudiar i controlar la matèria a escala atòmica té un fort ressò dins la comunitat científica internacional; les microscòpies de camp proper (STM, AFM, etc.) es consideren com un camp de treball en fort dinamisme, un excel·lent exemple d'un domini del coneixement en expansió. Una confirmació del que us estic dient la vaig trobar en un article titulat «Sur la piste du laser atomique», aparegut el dimecres 24 de març de 1999 a *Le Monde* i que recull un comentari d'Alain Aspect sobre el microscopi d'efecte túnel:

«Le laser à atomes pourrait bien venir au secours des industriels. Pour déposer la matière atome par atome, par exemple, mais aussi pour graver des composants électroniques cent ou mille fois plus denses. Prudent, Williams D. Phillips se refuse à la prospective. *Il faudra probablement plus de dix ans pour y parvenir.* Son collègue Alain Aspect reste, lui aussi, très prudent. *Il faut considérer que l'on est au niveau atteint par les recherches sur le laser optique en 1960. Il a ensuite fallu plus de vingt ans pour voir réelles applications. Mais, si on regarde les progrès faits par le microscope à effet tunnel, cela peut aller plus vite.»*

Us hem il·lustrat com arrenquem de manera controlada un sol àtom d'una superfície Ge(111)-c(2 × 8) a temperatura ambient. A aquesta temperatura la configuració després de l'extracció no és estable. Possiblement algú demostrarà en el futur que de manera controlada també es pot situar a la llacuna creada un altre tipus d'àtom que un de germani i que una estructura c(2 × 8) formada per àtoms de germani i d'aquest altre element pot ser estable a temperatura ambient. Atès que les corbes d'espectroscòpia  $I = I(V)$  (corrent en funció de la tensió) no poden ser exactament iguals damunt de l'àtom de germani que damunt d'una altra espècie química, l'adquisició de corbes espectroscòpiques seguint les fileres d'àtoms ens ha de permetre llegir la informació emmagatzamada prèviament, com discutirem a continuació.

Russell Becker fou un dels pioners de la microscòpia d'efecte túnel als Estats Units. Quan treballava als laboratoris Bell, aleshores de l'empresa americana AT&T, va proposar que hom podia utilitzar la superfície Ge(111)-c(2×8) com a medi d'emmagatzematge de la informació. El criteri que va proposar era senzill. Es tractava de fer correspondre un *si* a la presència d'un àtom i un *no* a l'absència d'àtom (àtom = *si* i forat = *no*). L'últim experiment que hem descrit demostra que la seva proposta és inviable a temperatura ambient, ja que hem vist com estructures amb llacunes són inestables a aquesta temperatura. Saturar els lligams no saturats de les llacunes amb àtoms d'un altre element permetria assolir l'estabilitat d'aquestes estructures. Enregistrar un bit d'informació per posició atòmica permetria augmentar la densitat d'informació per damunt de la més elevada actualment (0,5 Gbit/cm<sup>2</sup>) que s'assoleix utilitzant dominis magnètics de cobalt/platí sobre silici. Per tal de disminuir la mida d'aquests dominis magnètics, s'han de posar en marxa processos de fabricació cada cop més costosos. Per tant, altres solucions, com la que apuntem aquí poden esdevenir econòmicament interessants. La densitat d'informació, per exemple, en una superfície de Ge(111)-c(2×8) seria de l'ordre<sup>6</sup> de 200 Tbit/cm<sup>2</sup>, unes 400.000 vegades més elevada que la millor densitat d'emmagatzematge assolida amb dominis magnètics.

Si les possibilitats d'emmagatzematge semblen molt atractives, encara més important és el repte de construir dispositius electrònics a escala atòmica. Ja hi ha qui ha proposat de construir un relé o commutador atòmic format per tres elements: una filera d'àtoms, un àtom «lliure» i una porta de commutació. El pas del corrent a través de la filera d'àtoms seria possible només quan l'àtom «lliure» hagués estat situat al llarg de la filera pel camp elèctric generat per la porta. Una altra porta permetria resituar l'àtom en una posició més propera a la porta i interrompre el pas del corrent seguint la filera d'àtoms. Aquesta mena de commutador per transferència d'un sol àtom tindria un funcionament semblant al del MOSFET. Mitjançant un potencial exterior o potencial de porta regularíem la posició d'un àtom i, per tant, el corrent que passa a través d'un fil monoatòmic. Un dispositiu d'aquestes característiques podria arribar a commutar a freqüències de l'ordre dels terahertzs, ja que algunes de les freqüències intrínseques de vibració d'un grup d'àtoms en un reticle (fonons) corresponen a aquest ordre de magnitud.

El fet que els àtoms de germani només poden ocupar unes posicions determinades<sup>7</sup> a la darrera capa de

<sup>6</sup>Dins de la cel·la unitat de la c(2×8), de superfície 8×13,85 Å<sup>2</sup>, tenim dos adàtoms. La seva presència o absència constituïa en la idea de R. Becker un bit. Això obligaria a treballar a baixes temperatures per garantir l'estabilitat de l'estructura. Aquí proposem que la informació binària correspongui a la presència d'un dels dos elements i no al tàndem element-llacuna.

<sup>7</sup>Per oposició al que ocorre en una superfície metàl·lica, que

la reconstrucció c(2×8) i que res restringeix la seva mobilitat<sup>8</sup> fan de la superfície Ge(111) - c(2×8) una taula de treball ideal per intentar bastir un relé atòmic. Per tal de construir un dispositiu d'aquestes característiques damunt d'una superfície de germani c(2×8), caldria aconseguir que dues fileres semiinfinites d'àtoms no es belluguessin mentre un àtom de germani pogués desplaçar-se entre dues posicions: una, relligant les dues fileres semiinfinites i l'altra, al costat. El camí per poder disposar d'aquestes dues fileres semiinfinites estacionàries i d'un àtom en un sistema biestable, de dues posicions, passa potser per poder substituir alguns àtoms de germani (els que formen la filera o els que envolten la filera) per d'altres —d'una altra espècie química— que no puguin (atesa la fortalesa del seu enllaç amb el germani subjacent, per exemple) desplaçar-se, per activació tèrmica a temperatura ambient, de la posició que ocupen a l'indret on es troba la llacuna entre les dues fileres semiinfinites. La mesura del corrent a través de la filera ha de ser diferent en funció de la posició de l'àtom lliure i, per tant, la tensió de la porta (el camp elèctric associat) controla els dos estats de sortida.

Un dispositiu d'aquesta mena representaria una millora important respecte al MOSFET pel que fa a la densitat d'integració i a la freqüència de commutació. Amb la tecnologia CMOS més avançada, arribem avui dia a integrar 10<sup>8</sup> transistors en 1 mm<sup>2</sup> i aquests FET treballen a freqüències de l'ordre de 10<sup>10</sup> Hz. Un relé atòmic pot arribar a treballar per sobre dels terahertzs amb densitats d'integració que podran assolir els 10<sup>11</sup> dispositius per mm<sup>2</sup>. Cal pensar que per arribar a construir ordinadors o sistemes electrònics d'adquisició amb aquests dispositius caldrà també dissenyar les interfícies i la relació amb el món macroscòpic, com s'ha fet per a la microelectrònica.

Vull acabar aquest article justificant-ne el títol. Fa una colla d'anys, exactament el 29 de desembre de 1959, un dels grans físics del segle XX, Richard Feynman, va fer una conferència titulada «There's plenty of room at the bottom» en el marc de l'assemblea anual de la Societat Americana de Física. Feynman va apuntar molts dels avenços en física i enginyeria a escala del nanòmetre que s'han produït en els darrers quinze anys. Tot i que la conferència no fou acollida amb gaire entusiasme, sinó més aviat amb escepticisme, la invenció del micros-

és molt més flonja, és a dir, on els àtoms poden distribuir-se en un continu de configuracions d'energia lliure i posicions semblants sobre la superfície. Això és degut a la natura feble de l'enllaç metàl·lic respecte al covalent.

<sup>8</sup>Per oposició a altres reconstruccions, com ara la Si(111)-(7×7), on la presència de dímers i falta d'empilament en una meitat de la cel·la unitat fa que, després d'haver arrencat un àtom, la llacuna només pugui moure's entre dues o tres posicions. Les barreres energètiques són prou importants per confinar a temperatura ambient el moviment dels àtoms a l'interior d'una zona subcel·lular. Donada l'estructura senzilla del Ge(111)-c(2×8), on no hi ha ni dímers ni falta d'empilament, els àtoms poden moure's —sobretot— al llarg de les fileres dobles.

copi d'efecte túnel vint-i-cinc anys després és un dels elements que ha permès de comprendre que Feynman no volia prendre el pèl a ningú, com alguns van sospitar. Acabem l'article recollint algunes de les paraules de Feynman: «When we get to the very, very small world —say *circuits of seven atoms*— we have a lot of new things that would happen that represent completely new opportunities for design. Atoms on a small scale behave like nothing on a large scale, for they satisfy the laws of quantum mechanics. So as we go down and fiddle around with the atoms down there, we are working with different laws, and we can expect to do different things. We can manufacture in different ways. We can use, not just circuits, but some system involving the quantized energy levels, or the interactions of quantized spins, etc. At the atomic level, we have new kinds of forces and new kinds of possibilities, new kinds of effects.»

## Agraïments

Voldria agrair a en Pere Seglar, que fou el meu professor de l'assignatura de Física Quàntica del pla antic a la Facultat de Física de la UB, per haver-me parlat, per primera vegada, del microscopi d'efecte túnel i pel seu bon consell de fer-nos visitar l'exposició sobre la microscòpia d'efecte túnel que IBM havia portat al bell mig de la Diagonal de Barcelona cap al final del curs 1987-88. Guardo també un agraït record del fet que la meva cosina Lorea ens parlés, uns mesos després, de les aplicacions que aquest microscopi començava a tenir en ciències ambientals, biològiques i mèdiques, atès que no és destructiu i pot treballar en medi líquid.

Després de la carrera a Barcelona, vaig poder començar un periple científic a l'estranger de la mà d'en Carles Miravittles i acollit pel professor Manuel Cardona, director a l'Institut Max-Planck per Recerca en Sòlids a Stuttgart. Li estic molt agraït per haver pogut aprendre a fer experiments com els que hem descrit avui aquí i que, sense un microscopi d'efecte túnel de buit ultraalt, no hagués pogut fer a Barcelona. Conservo la creença, força contrastada després d'haver treballat en

diferents laboratoris d'arreu del món, que l'ambient científic i humà que crea al voltant dels seus col·laboradors és excepcional. En els darrers temps, també m'he pogut beneficiar de l'interès del professor Jacques Friedel, membre de l'Institut de France, en el treball de manipulació fina que he presentat en el darrer punt. La nostra comunicació m'ha permès entendre fins a quin punt manipular la matèria a l'escala de l'àtom (amb el microscopi d'efecte túnel o amb altres eines) pot permetre d'estudiar problemes encara no resolts.

Vull expressar un sincer agraïment al malaurat Jordi Porta, amb qui vaig compartir despatx quan jo era becari de col·laboració d'en Josep Llosa durant la carrera. Ell va tenir temps per parlar-me de les tramoies de la ciència a casa nostra i a l'estranger, que ell havia conegut. El fet que no estigui avui entre nosaltres, fa que les seves paraules, els seus consells i la seva passió per assolir la normalitat científica a Catalunya siguin preciosos, encara ara, per a mi. Ell tenia fe en el fet que la ciència catalana podrà assolir una certa normalitat. Segurament aleshores podrem construir la gran instal·lació que desitgem o acollir el microscopi d'efecte túnel de buit ultraalt que un investigador hagi construït a l'estranger i vulgui portar a casa nostra.

He guardat per al final els agraïments més importants pel que fa a la redacció concreta d'aquest article. Sense la insistència tenaç de qui fou el meu professor de Física General (l'home que feia aguantar els guixos amb força normal nulla!), l'Alfred Molina, amic i editor de la nostra *Revista de Física*, i del meu germà Pau, la redacció d'aquest article s'hagués postposat indefinidament i no m'hagués representat una tasca agradable, el fruit de la qual desitjo que sigui del vostre interès. També vull agrair a la Societat Americana de Física (APS) el fet d'haver pogut reproduir aquí algunes figures publicades a les revistes *Physical Review B* i *Physical Review Letters*, i al llibre *Physics in the 20th century*. Recomano, sense reserves, aquest *coffee-table book* a tots els apassionats de la física. Coneixeran una mica més de prop els avenços assolits durant el segle XX, i els homes i les dones que hi han contribuït.

## Bibliografia

- SALMERON, M., Els microscopis d'efecte túnel i de forces atòmiques: finestres al món dels àtoms i molècules, *Revista de Física*, **3**, 4 (1992).
- SALMERON, M., Química a l'escala atòmica, *Revista de Física*, **10**, 30 (1996).
- FEYNMAN, R. P., There is Plenty of Room at the Bottom, *Science and Engineering*, **23**, 22 (1960).
- STROSCIO, J. A. i EIGLER, D. M., Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope, *Science*, **254**, 1319 (1991).
- BALL, P. i GARWIN, L., Science at the atomic scale, *Nature*, **355**, 761 (1992).
- AVOURIS, P., (ed.), *Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials: Fundamentals and Applications*, Kluwer (Dordrecht, 1993).
- STIX, G., Waiting for Breakthroughs, *Scientific American*, **4**, (1996).
- SUPLEE, C., *Physics in the 20th century*, editat per Judy R. Franz i John S. Rigden, H. N. Abrams Inc., American Physical Society i American Institute of Physics (Nova York, 1999).