

Tesis de Posgrado

Interacciones de la luz con una unión túnel (en un Microscopio de Efecto Túnel)

Bragas, Andrea Verónica

1999

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bragas, Andrea Verónica. (1999). Interacciones de la luz con una unión túnel (en un Microscopio de Efecto Túnel). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3196_Bragas.pdf

Cita tipo Chicago:

Bragas, Andrea Verónica. "Interacciones de la luz con una unión túnel (en un Microscopio de Efecto Túnel)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1999. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3196_Bragas.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Interacciones de la luz con una unión túnel

(en un Microscopio de Efecto Túnel)

Andrea Verónica Bragas

Director de Tesis: *Oscar E. Martínez*

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Electrónica Cuántica
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Físicas

Fecha

3 1 0 3 4

Interacciones de la luz con una unión túnel

Resumen

En esta Tesis se ha desarrollado una nueva técnica de caracterización óptica de superficies con resolución nanométrica. A la mencionada técnica se le ha dado el nombre de Microscopio Óptico de Barrido por Intensificación de Campo (FESOM). El principio de operación de esta nanoscopía se basa en la intensificación del campo eléctrico de la luz en las vecindades de una punta metálica, iluminada por un láser, que se acerca a distancias atómicas de una superficie. El campo intensificado actúa como sonda local e intensa, muy localizada, que interactúa con la superficie generando una radiación que contiene información óptica de la superficie sensada, con altísima resolución lateral. Se ha demostrado, de las imágenes obtenidas, una resolución mejor que 6nm en muestras metálicas. La técnica puede ser fácilmente extendida a muestras semiconductoras o aislantes, utilizando la misma señal óptica generada como señal de realimentación del circuito de control.

Palabras clave: microscopio de efecto túnel, láser, intensificación de campo.

Interactions of the laser light with a tunnel junction

Abstract

We present the experimental results of a new optical image technique with nanometric resolution, called Field Enhanced Scanning Optical Microscope (FESOM). This technique uses as a local probe, the optical field enhanced at an STM tunnel junction illuminated by a laser light. The enhanced field at the metallic tip acts as a very strong and localized field source, producing a radiation that it is tightly related with the optical properties of the sample under investigation. Optical images of metallic samples show a lateral resolution as high as 6nm.

Key words: scanning tunneling microscope, laser, field enhancement.

*Dedico este trabajo a mis viejos, que me enseñaron todo lo demás
Dedico este trabajo a mis hijas, que me siguen enseñando ahora*

Para vos Luciano

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes y motivaciones.....	3
2.1. El SNOM con apertura. Funcionamiento, aplicaciones y limitaciones.....	5
2.2 La punta como generador de una fuente intensa y confinada de campo eléctrico...	10
3. Intensificación del campo eléctrico.....	13
3.1. Modelos teóricos	14
3.1.1. Excitación de plasmones en nanoestructuras metálicas.....	15
3.1.2. Excitación de plasmones en la punta-muestra	20
3.2. Corrientes fotoinducidas en un LASTM.....	21
3.2.1. Corriente rectificada.....	22
3.2.2 Corriente térmica.....	23
3.2.3. Respuesta de la corriente fotoinducida con el voltaje punta-muestra.....	28
3.3. Medición de la intensificación del campo eléctrico.....	28
3.3.1. Configuración experimental.....	29
3.3.2. Medición de la corriente térmica.....	30
3.3.3. Medición de las curvas corriente-tensión.....	33
4. Microscopio óptico de barrido por intensificación de campo (FESOM).....	39
4.1. Configuración experimental.....	39
4.2. Artefacto interferométrico.....	41
4.3. Curvas de aproximación.....	46
4.3.1. Señal óptica a grandes distancias.....	46
4.3.2. Señal óptica a distancias atómicas.....	47
4.3.3. Modelo fenomenológico.....	50
4.4. Imágenes.....	56
4.3.1. Grafito (HOPG).....	56
4.3.2. Oro policristalino.....	58
5. Conclusiones.....	63
Apéndices	
I. Microscopio de efecto túnel (STM).....	65
II. Cálculo de la dilatación térmica de un material cuando se ilumina con un haz de luz Gaussiano modulado en amplitud.....	75
III. Transferencia corriente-tensión del amplificador de corriente del STM.....	84
IV. Regresión múltiple.....	85
V. Respuesta del piezoeléctrico con la frecuencia de modulación.....	91
Referencias.....	93
Agradecimientos.....	97

Capítulo 1

Introducción

Hoy en día no existen dudas acerca de que las microscopías de campo cercano han revolucionado la percepción de los fenómenos físicos a escalas moleculares y atómicas. El acercamiento hacia esta nueva escala de percepción pudo ser posible a partir del nacimiento del Microscopio de Efecto Túnel, STM, (Binnig y Rohrer, 1982a y b), el más potente y prestigioso de esta familia de microscopios de superresolución. Su presentación en sociedad fue nada menos que una imagen atómica de silicio (111) en una reconstrucción particular de su superficie (Binnig, 1983), que además de aclarar la estructura de esa fase, echó por tierra muchos de los modelos teóricos que ocuparon a algunos científicos por más de 30 años. Pero además del interés inicial que despertó en los físicos de superficies, sentó las bases conceptuales y tecnológicas para el desarrollo de otras microscopías que hacen uso de interacciones de distinta naturaleza física. Actualmente, existen numerosas microscopías de campo cercano que en su mayoría son variaciones del STM y que sensan diferentes propiedades de las superficies: magnéticas, ópticas, térmicas, químicas, con alta resolución espacial (Wickramasinghe, 1993). De esta familia de microscopios los más extensamente usados son el Microscopio de Fuerza Atómica, AFM (Binnig, 1986), y el Microscopio Óptico de Campo Cercano, SNOM (Dürig, 1986; Betzig, 1986). El primero, que mide fuerzas interatómicas, tiene la ventaja de poder resolver la topografía de materiales no conductores, y ha alcanzado en algunos casos similar resolución al STM. Es el microscopio más utilizado para observar muestras biológicas en su modo llamado de contacto intermitente o tapping mode (Hansma, 1998). En el SNOM, se sensan las propiedades ópticas de las superficies, por la interacción con una fuente de luz externa, recogiendo la señal óptica en el campo cercano donde está contenida la información de las altas frecuencias espaciales, proveyendo así imágenes ópticas con alta resolución. Este último microscopio ha demostrado claramente romper con la barrera del límite de difracción e incrementar la resolución óptica en más de un orden de magnitud, pero no ha podido competir en resolución con el STM o el AFM. El SNOM ha sido utilizado para estudiar la mayoría de los fenómenos ópticos observados con la microscopía óptica convencional como

reflectividad (Fischer, 1988), fluorescencia (Harootunian, 1986), espectroscopía (Hess, 1994), contraste de polarización (Betzig, 1992), con resolución de decenas de nanómetros. En el Capítulo 2 se desarrollarán con más detalle las aplicaciones, alcances y limitaciones de esta microscopía.

En los últimos cinco años ha cobrado mucha fuerza la idea incrementar la resolución de la microscopía óptica de campo cercano, utilizando para la detección de la señal óptica, puntas sin apertura. Si bien estas técnicas están en pleno desarrollo, presentan importantes ventajas frente a los sistemas SNOM tradicionales. La tarea monumental de construir aperturas ultrapequeñas en fibras ópticas no es necesaria en estos nuevos sistemas, ya que pueden ser utilizadas las puntas de STM o AFM, para las cuales la tecnología de fabricación es bien conocida. Y el punto más importante es que en estos sistemas la resolución no está limitada por el tamaño de la apertura, ya que se tiene una sonda puntual interactuando con la muestra a sensar.

Las investigaciones realizadas durante el desarrollo de esta Tesis dieron lugar a un nuevo esquema de microscopía óptica sin apertura, basada en la intensificación del campo eléctrico de la luz en las vecindades de una punta. En el Capítulo 2 se hablará de los Antecedentes y Motivaciones para llevar adelante este proyecto, haciendo una revisión de los conceptos fundamentales de las microscopías ópticas de campo cercano con y sin apertura. En el Capítulo 3 se mostrarán los resultados experimentales del efecto de intensificación de campo eléctrico, que es la base del principio de funcionamiento del Microscopio Óptico de Barrido por Intensificación de Campo presentado en el Capítulo 4. En el Capítulo 5 se presentarán las conclusiones. Para mayor completitud y claridad también se han agregado cinco Apéndices en los cuales se desarrollan algunas ideas complementarias.

Capítulo 2

Antecedentes y motivaciones

A medida que las necesidades académicas y tecnológicas fueron requiriendo imágenes con resolución cada vez más fina, las limitaciones de la microscopía óptica de campo lejano se hicieron evidentes. La imposibilidad de obtener resolución por debajo de una fracción de longitud de onda fue expresada hace más de cien años atrás en términos de la teoría de difracción por Ernest Abbe (1873). Más tarde este límite de resolución fue reformulado por Rayleigh de la siguiente forma:

$$r \geq \frac{1.22\lambda}{n \operatorname{sen} \theta} \quad (2.1)$$

dos puntos objeto podrán ser resueltos sólo si la distancia r entre ellos es mayor que una cantidad relacionada con la longitud de onda λ del haz de luz con que se ilumina al objeto, el índice de refracción n del medio en el cual está inmerso y θ el semiángulo de apertura de la lente utilizada para colectar la luz. El llamado criterio de Rayleigh se estudia en todos los cursos elementales de óptica y aparece en todos los libros de texto. La expresión (2.1) muestra que, en este contexto, las únicas formas de incrementar la resolución son:

- 1) utilizando longitudes de onda cortas, como UV o rayos X en el caso de ondas electromagnéticas, o electrones energéticos.
- 2) trabajando con medios de alto índice de refracción
- 3) incrementando el ángulo de apertura del sistema óptico de colección.

Excepto la utilización de electrones en lugar de fotones para colectar las imágenes, el resto de los métodos no incrementa dramáticamente la resolución de los microscopios de campo lejano.

La aparición de los microscopios de campo cercano, en donde la señal proveniente del objeto es colectada por una sonda ubicada a distancias nanométricas del objeto, en la zona del llamado campo cercano, ha logrado una mejora notable en la resolución. En la Figura 2.1, se muestra la evolución histórica de la resolución de los

diferentes microscopios (Paesler, 1996, pg 5) donde pueden notarse quiebres por la aparición del microscopio electrónico (campo lejano), el STM y el SNOM (campo cercano). Los microscopios de campo cercano rompen con el límite de difracción impuesto por la ec. (2.1), como veremos en la siguiente Sección.

De la Figura 2.1 puede notarse que el SNOM no ha alcanzado la altísima resolución del STM y nuevos esquemas de detección están siendo propuestos en la actualidad para mejorar esta resolución. En esta Tesis se propone un esquema experimental en el cual la sonda que se acerca a la muestra provee una intensa y confinada fuente de campo electromagnético que favorece la detección de las propiedades ópticas del objeto con altísima resolución espacial. En la Sección 2.2 se discutirá este punto con más detalle y en los Capítulos subsiguientes se mostrarán los resultados experimentales.

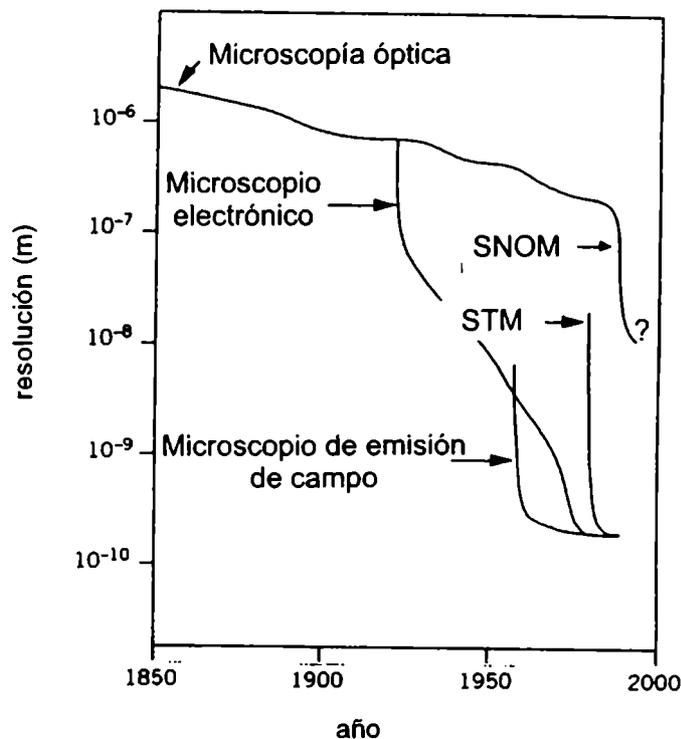


Figura 2.1: Evolución histórica de la resolución espacial de las distintas microscopías. La figura fue bajada de Paesler (1996) y sólo intenta dar una idea aproximada en términos del desarrollo de las capacidades de diferentes sistemas.

2.1. El SNOM con apertura. Funcionamiento, aplicaciones y limitaciones

Un objeto y su imagen son magnitudes físicamente diferentes. La imagen es una representación bidimensional de alguna cantidad conectada con la estructura del objeto en cuestión. La respuesta del objeto iluminado por un campo externo va a contener información de una cantidad de interacciones como reflexión, absorción y subsecuente emisión. Entonces, cualquiera sea la interacción entre el campo incidente y el objeto, habrá una distribución de campo electromagnético alrededor del mismo que lo representa. Es de esperar que la distribución espacial del campo del objeto muy cerca de su superficie reproduzca fielmente la estructura de la superficie misma. Esta estructura puede variar en distancias mucho más pequeñas que la longitud de onda. Sin embargo, antes de la aparición de la microscopía de campo cercano, todas las mediciones del campo objeto estaban limitadas en resolución por la ec. (2.1), ya que la observación en esos sistemas se realiza a grandes distancias de la superficie, comparadas con la longitud de onda. Por lo tanto pueden distinguirse dos regiones en el campo objeto. La primera, a unos pocos nanómetros de la superficie es la llamada zona de campo cercano, y la segunda, que se extiende hasta el infinito es la zona de campo lejano. La estructura del campo cercano de un objeto no es simple y contiene componentes propagantes y componentes confinadas fuertemente en la superficie del objeto. Estas últimas son las llamadas ondas evanescentes y existen sólo cerca de objetos materiales y no pueden propagarse en el espacio libre. El grado de confinamiento de las ondas evanescentes depende tanto del material como de su estructura espacial. Cuanto más pequeños son los detalles de la superficie, tanto más confinados están los campos cerca de ella (Courjon, 1994).

La idea de detectar el campo objeto cerca de su superficie barriendo sobre ella con una pequeña apertura, de manera de romper el límite de difracción había sido propuesta por Synge 60 años atrás (Synge, 1928; 1932). Pero su implementación sólo fue posible luego de la invención del STM en los años 80. Dos grupos independientemente presentaron por primera vez el llamado Microscopio Óptico de Campo Cercano o SNOM (Pohl, 1984, Lewis, 1983).

Para ilustrar esquemáticamente el funcionamiento de un SNOM, resolvimos un sistema unidimensional en el cual una onda plana monocromática de longitud de onda λ incide sobre una doble ranura (Figura 2.2a). Las ranuras, de largo $w-d$, están separadas

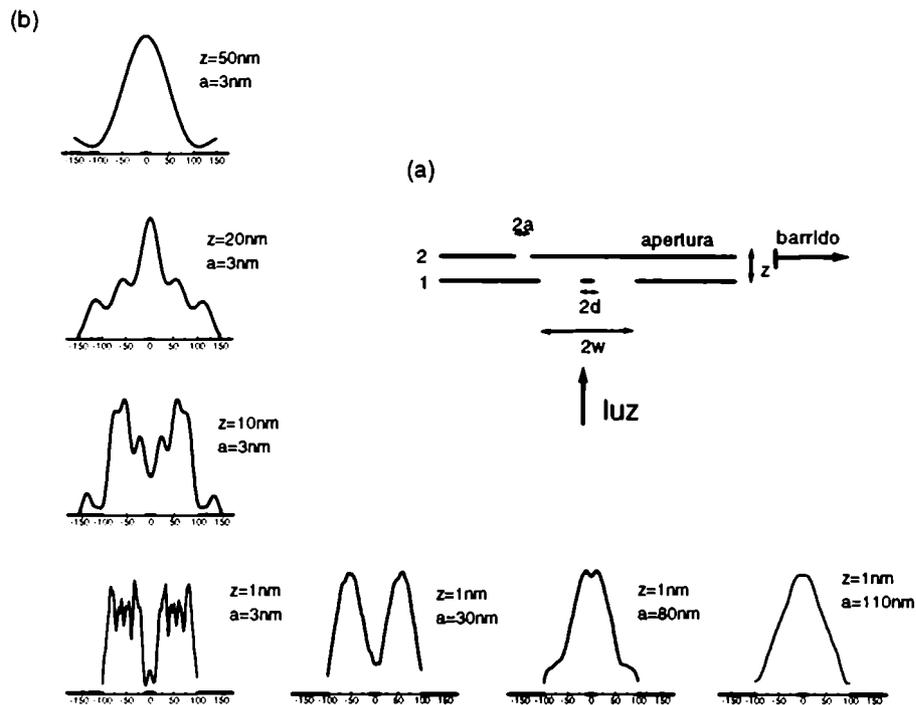


Figura 2.2 : Imágenes calculadas para el microscopio de campo cercano mostrado en (a). Una doble rendija en la pantalla 1 es iluminada por una onda plana y la imagen en el campo lejano es obtenida, cuando una apertura en la pantalla 2 se acerca a distancias nanométricas, y se barre paralela a la pantalla 1. Cada posición horizontal de la pantalla 2 define un punto en la imagen colectada. En la línea horizontal de (b) se muestran las imágenes cuando se aumenta el tamaño de la apertura a una distancia z constante. En la línea vertical, el tamaño de la apertura permanece constante y se aumenta z . Puede cómo empeora la resolución de la doble rendija tanto cuando se aumenta a como z .

por una distancia $2d$, contenidas en una pantalla plana y opaca (pantalla 1 en la Figura 2.2a). Los valores tomados para la simulación son $\lambda=500nm$, $w=100nm$ y $d=10nm$. A una distancia z de la pantalla 1 se coloca otra pantalla (2), con una apertura de largo $2a$, la cual se hace barrer paralela a la pantalla 1. La intensidad recogida en el campo lejano para diferentes valores de z y a se muestran en la Figura 2.2b. Esta intensidad representa la imagen del objeto doble ranura, recogida en el campo lejano, por la difracción del campo cercano a través de la apertura. Cabe notar que en estas microscopías de barrido, la imagen se reconstruye punto a punto, y cada uno de ellos es la integral de la luz que llega al detector en cada lugar en que se posiciona la apertura. En la Figura 2.2b la línea

horizontal corresponde a ir aumentando al tamaño de la apertura a una distancia fija $z=1nm$. Se puede ver que para una apertura $a=80nm$, la doble ranura está débilmente resuelta mientras que para $a=110nm$, se pierde totalmente esa información. En la línea vertical de la Figura 2.2b el tamaño de la apertura se mantiene en $3nm$, mientras que se va aumentando la distancia z . Puede observarse cómo se va perdiendo información de la doble ranura a medida que se incrementa z , y ya en $z=20nm$ la imagen de la doble ranura no puede ser reconstruida. Esta simulación, si bien es una visión muy simplificada de un SNOM real, muestra cómo tanto la distancia a la cual se coloca la apertura como el tamaño de la misma influyen en la resolución de la imagen de un objeto nanométrico.

En los sistemas reales generalmente se usa una punta con apertura en lugar de una pantalla plana como la de la Figura 2.2. Si bien los experimentales han obtenido excelentes resultados con esta microscopía, no hay una teoría completa acerca del funcionamiento de estos sistemas. Para establecer una teoría completa se debe tener en cuenta cómo se comporta la luz al atravesar una fibra óptica afilada, como es la transducción de señal en la punta de esa fibra, cómo es el comportamiento de la luz en presencia de objetos nanométricos y cómo son las interacciones de la punta con la muestra.

Existen numerosas configuraciones de SNOM que han sido implementadas en diversos laboratorios, pero básicamente son variaciones a las seis configuraciones mostradas en la Figura 2.3. En el modo de colección (Figura 2.3a) la luz se colecta a través de la apertura en la punta de una fibra mientras que la iluminación se hace desde el campo lejano. En el modo de iluminación (Figura 2.3b), la muestra es iluminada a través de la apertura y se colecta la luz en el campo lejano. En estos dos modos es necesario que la muestra sea semitransparente. En el modo de iluminación/colección (Figura 2.3c) tanto la iluminación como la colección se hace a través de la misma apertura. En el modo de colección oblicua (Figura 2.3d), se ilumina la muestra desde el campo lejano pero desde el mismo semiespacio en que se encuentra la muestra. El modo de iluminación oblicua es el complementario al anterior y se muestra en la Figura 2.3e. Por último, y en una configuración un tanto diferente, se muestra el llamado SNOM de campo oscuro (Figura 2.3f), en el cual la luz incide en reflexión total interna y los campos evanescentes se colectan con una fibra no metalizada.

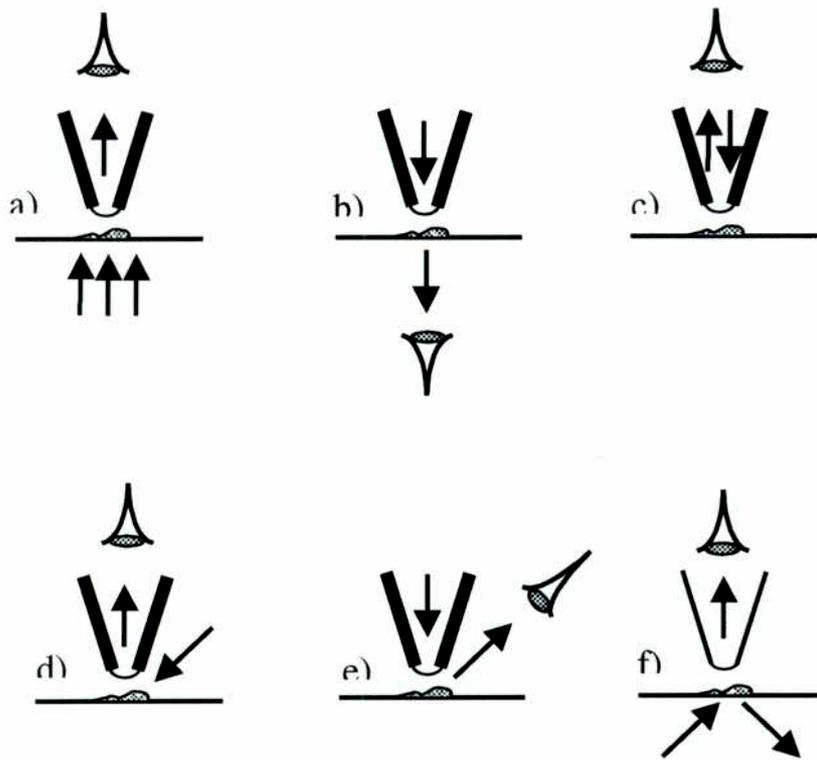


Figura 2.3: Seis de las más comunes configuraciones de SNOM. a) modo de colección, b) iluminación, c) colección / iluminación, d) colección oblicua, e) iluminación oblicua y f) campo oscuro.

En algunos diseños de SNOMs la distancia punta-muestra se mantiene constante alimentando un lazo de control, como el de un STM, con la corriente túnel entre la punta metalizada y la muestra o, para muestras no conductoras, con la señal de fuerza atómica entre ambas (Van Hulst, 1993). Estos sistemas permiten obtener una imagen túnel o de fuerza simultáneamente con la imagen óptica, lo cual ayuda a discriminar la información topográfica y puramente óptica contenida en las imágenes del SNOM. Otra forma de realimentación, que es la más extendida actualmente, es la de fuerza lateral o shear force (Betzig, 1992b; Toledo-Crow, 1992). La punta se hace vibrar lateralmente a la frecuencia de resonancia, con una amplitud menor a los 5nm detectándose su amplitud de vibración. A medida que se acerca a la muestra, las fuerzas viscosas entre punta y muestra hacen que la amplitud de vibración decrezca, haciéndose cero cuando la distancia es cero. Manteniendo la amplitud de oscilación constante, presumiblemente la distancia punta muestra es constante. La detección de la amplitud de vibración de la

punta puede hacerse reflejando un haz de láser sobre la punta de forma similar a cómo se mide la deflexión de la “cantilever” en un AFM (Martin, 1987). Un método de detección más reciente, y que está siendo adoptado por muchos laboratorios, se obtiene adosando la fibra a uno de los brazos de un cristal piezoeléctrico en forma de horquilla (“tuning fork piezoelectric”) y usando el cristal tanto como actuador y como sensor del movimiento de la fibra (Karrai, 1995; Chuang, 1996; García Parajo, 1998; Naber, 1999). Cabe notar que este tipo de mecanismo de control de la distancia punta muestra no es de origen óptico y que puede introducir artefactos de medición en las imágenes ópticas (Williamson, 1998). Por otro lado, la oscilación lateral de la punta puede afectar a la resolución ya que la detección de luz en la fibra es la suma de las contribuciones sobre toda la distancia de oscilación.

Las sondas de prueba actualmente más utilizadas en estos microscopios son las fibras ópticas afiladas, fabricadas por calentamiento y estiramiento (Yakobson, 1993) o por ataque químico (Jiang, 1992; Muramatsu, 1999). Estas fibras son generalmente metalizadas para obtener pequeñas aperturas por donde colectar la luz y/o iluminar la muestra. Como hemos visto el tamaño de la apertura define la resolución final de la imagen, así que es deseable que la apertura sea lo más pequeña posible. Pero este requerimiento tiene por lo menos dos problemas fundamentales. Primero, a medida que la apertura es menor también es menor la luz colectada (o transmitida). Considerables esfuerzos en el diseño de la fibra óptica se han hecho para obtener mayor eficiencia en la colección de luz (Paesler, 1996, pg 46). Segundo y más importante es el hecho de que la mínima apertura que puede conseguirse con una fibra afilada y metalizada está limitada por la distancia de penetración de la luz en el metal (“skin depth”). Para aluminio, que es el metal más usado, la distancia de penetración es de 12nm a una longitud de onda de 633nm . Este hecho hace que la resolución alcanzada por el SNOM de apertura no pueda ser mayor que $30\text{-}50\text{nm}$.

Las aplicaciones del SNOM son muy vastas, principalmente en el campo de la biofísica (Subramaniam, 1998; Meixner, 1998) y las ciencias de materiales (Gustafsson, 1998). Las medidas espectroscópicas con el SNOM proveen valiosa información con superresolución en ambas disciplinas. Por ejemplo, se han obtenido espectros Raman en semiconductores con resolución submicrométrica (Webster, 1998). La detección local de la fotoluminiscencia ha permitido monitorear la estructura de semiconductores de baja dimensionalidad como puntos cuánticos de InGaAs (Manke, 1999), puntos

cuánticos de InGaAs/GaAs con 300nm de resolución lateral (Pahlke, 1998) y pozos cuánticos de GaAs/AlGaAs (Kazantsev, 1998). También se han hecho estudios magneto-ópticos por efecto Faraday y Kerr (Eggers, 1998; Nakajima, 1998) con resolución de hasta 100nm (Silva, 1994).

Una gran proporción de la espectroscopía en sistemas biológicos se hace a través de la detección de fluorescencia de sistemas marcados con fluoróforos. A los marcadores tradicionales, moléculas de colorantes (dye), se han agregado recientemente las proteínas verdes (Tsien, 1998) y los nanocristales semiconductores (Bruchez, 1998). Los diferentes marcadores migran hacia regiones específicas dentro de las células, las membranas o proteínas y hasta pueden hacer expresar un gen, en el caso de las proteínas verdes, y por lo tanto el registro de la fluorescencia permite conocer propiedades del sistema biológico marcado. El SNOM ha sido extensamente utilizado para el estudio de estos sistemas biológicos. Se ha medido la transferencia de energía de fluorescencia (FRET) entre donores y aceptores fluorescentes (Brunner , 1997; Kirsch, 1999; Shubeita, 1999), la detección y espectroscopía de moléculas aisladas (Betzig, 1993; Ambrose, 1994; Xie, 1994, Trautman, 1994) con resolución de 160nm (Meixner, 1995) y 70nm (García Parajo, 1999). También se ha logrado detectar fluorescencia de dos y tres fotones utilizando láseres de pulsos cortos (Kirsch, 1998; Jenei, 1999), fluorescencia de proteínas en células (Dunn, 1994; Enderle, 1998) con resolución de 100nm (Enderle, 1997) y SERS Raman en ADN con resolución de 100nm (Deckert, 1998).

2.2 La punta como generador de una fuente intensa y confinada de campo eléctrico.

La concepción misma del SNOM considera a la punta de la fibra como un elemento pasivo en la detección de los campos evanescentes cercanos a la muestra. De la misma manera que en un STM se espera que la señal obtenida represente la estructura electrónica de la muestra, en un SNOM se intentan caracterizar sus propiedades ópticas. Pero ha sido extensamente estudiado y demostrado que la señal total es una convolución de las propiedades de la punta y muestra, en ambos sistemas. Los numerosos trabajos teóricos que intentan describir cómo es el proceso de formación de imágenes en un SNOM, empiezan por estudiar los campos cercanos de la muestra aislada y luego los

modifican modelando cómo es el efecto de acercar una punta a tan cortas distancias de su superficie.

Una concepción distinta es la de pedir que la punta sea portadora de alguna propiedad, conocida y caracterizable, que favorezca la formación de imágenes al interactuar con la muestra en cuestión. De acuerdo a esta visión, la punta ya no es sólo una sonda sino que actúa activamente y se convierte en un actuador. Ya hemos visto que el SNOM tiene dos problemas fundamentales para incrementar su resolución. Uno es la baja intensidad de luz colectada y el otro es el límite en el confinamiento de la luz impuesto por el tamaño de la apertura. Si ahora pensamos en reemplazar la fibra por una punta (sin apertura) portadora de alguna propiedad que intensifique la interacción de la luz con la muestra, estaremos evitando los dos problemas antes mencionados. Esta es, básicamente, la idea que nos llevó a construir el Microscopio Óptico de Barrido por Intensificación de Campo (FESOM). En nuestro diseño la interacción utilizada es la intensificación del campo eléctrico de la luz en las vecindades de una punta metálica, como la de un STM. Este tema será ampliamente discutido en los Capítulos 3 y 4 de esta Tesis y sólo queremos mencionar aquí que con este nuevo microscopio se ha conseguido obtener una resolución de 6nm en muestras metálicas (Bragas, 1999). Por otro lado hemos comprobado que la intensificación del campo eléctrico es suficientemente grande (Capítulo 3; Bragas, 1998b) como para intentar, con este diseño, medidas espectroscópicas lineales y no lineales con altísima resolución espacial, y excelente relación señal ruido.

Hay muy pocos antecedentes que pueden ser enumerados y la mayoría de los trabajos que mencionaremos fueron llevados a cabo paralelamente a la realización de esta Tesis. Cabe decir, sin embargo, que sólo en lo que va del año 1999, hay por lo menos 5 trabajos en la literatura en los cuales se propone la intensificación de campo como mecanismo de contraste en microscopías de campo cercano sin apertura (Kawata, febrero 1999; Zayats, marzo 1999; Azoulay, mayo 1999; Knoll, mayo 1999; Sánchez, junio 1999).

Como antecedentes citaremos el trabajo de dos grupos que proclaman haber obtenido altísima resolución con un SNOM sin apertura.

En los trabajos del grupo de Wickramasinghe (Zenhausern, 1994 y 1995) se ha propuesto por primera vez el uso del SNOM sin apertura, como instrumento para incrementar la resolución del SNOM con apertura. En ese diseño, se hace una delicada

detección de la señal, en amplitud y fase, por medio de una técnica interferométrica, donde la señal a medir es dispersada por la punta de un AFM colocada detrás de la muestra. Ellos dicen tener una resolución de 1nm en una muestra con gotas de aceite sobre mica. Sin embargo, demostrar verdadera resolución en estas microscopías es un tema difícil ya que las imágenes suelen estar dominadas por artefactos de medición y por otra parte no existen patrones de calibración contra los cuales contrastar cuando se llega a tales niveles nanométricos. El diseño es un tanto complicado instrumentalmente y requiere de muestras transparentes. Pero sin embargo, los trabajos de Wickramasinghe han disparado el interés por las técnicas de SNOM sin apertura. Cabe destacar que en su diseño no puede aprovecharse el efecto de intensificación de campo en una punta antes mencionado porque la dirección de incidencia de la luz en ese microscopio sólo puede proveer un vector campo eléctrico perpendicular al eje de simetría de la punta, que no favorece la intensificación (ver Capítulo 3).

Fischer y Pohl (1993) han propuesto utilizar puntas de forma tetraédrica sobre las cuales se excitan plasmones superficiales e intensifican la emisión de luz sobre la muestra. En muestras evaporadas de oro y plata sobre ITO (óxido de indio estaño, transparente) ellos dicen tener una resolución de 1nm midiendo los bordes de la interface entre plata y oro (Koglin, 1997). Esta forma de demostrar resolución está muy lejos de ser lo suficientemente creíble como para hablar de verdadera resolución.

En definitiva, estas nuevas microscopías están en pleno desarrollo, y trataremos de mostrar a lo largo de esta Tesis que el FESOM implementado en nuestro Laboratorio, que ha alcanzado una altísima resolución en muestras conductoras, abre la posibilidad de estudiar propiedades ópticas lineales y no lineales en muestras conductoras, semiconductoras y aislantes.

Capítulo 3

Intensificación del campo eléctrico

En los últimos años diversos autores se han referido a la intensificación del campo eléctrico de la luz en las vecindades de la punta metálica de un STM, para explicar el origen de distintos fenómenos. Las nuevas técnicas de nanomodificación de superficies producidas cuando un láser de pulsos incide sobre la unión túnel han sido explicadas en términos de la intensificación local del campo eléctrico. En este caso, la intensidad intensificada cerca de la punta produce deformaciones en la muestra debido al calentamiento local (Jersch, 1996; Gorbunov, 1994). El campo local tiene dos contribuciones, una es el campo incidente y la otra es la generada por el ápice de la punta que se polariza por efecto de la luz. La polarización de ese objeto nanométrico que es la punta, y que oscila a la frecuencia de la luz, intensifica el campo local en regiones comparables con el tamaño de la punta, resultando en una alta localización del efecto. Es este último hecho el que permite producir modificaciones superficiales del orden de los nanómetros. Con esta técnica también se producen nanomodificaciones en materiales aislantes utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) en lugar de un STM (Jersch, 1997).

Novotny (1997), ha propuesto un nuevo esquema de atrape de nanopartículas en ambiente acuoso, focalizando un haz de láser en el ápice de una punta metálica muy afilada. La propuesta se basa en la intensificación del campo eléctrico en la punta, que ejerce una fuerza y un torque sobre la partícula, permitiendo su manipulación. El autor asegura que el gran confinamiento del campo reduciría el volumen de atrape y que la intensificación reduciría el daño sobre la muestra debido a que se podría atenuar mucho la iluminación, comparado con las técnicas actuales de manipulación basadas en el uso de un láser muy focalizado (optical tweezers, Ashkin, 1987).

Otra aplicación relacionada con la intensificación del campo eléctrico y que es nuestro interés investigar, es la formación de imágenes ópticas por colección de la señal emitida desde la región de campo intensificado. Iluminando la punta metálica de una

unión túnel con un láser de baja potencia, se obtiene una fuerte señal óptica que puede ser recogida con un simple fotodiodo (Bragas, 1999; Righini, 1998) que contiene información óptica y topográfica de la muestra estudiada (para una mejor discusión ver Capítulo 4 de esta tesis). Recientemente, Sánchez (1999) ha publicado un artículo en el cual reporta que obtiene contraste óptico midiendo fluorescencia de dos fotones (una señal no lineal) en membranas celulares, iluminando una punta metálica con un láser de pulsos y atribuye la resolución encontrada, de las decenas de nanómetros, a la intensificación de campo eléctrico en las cercanías de la punta.

En este Capítulo se mostrarán los experimentos llevados a cabo para medir la intensificación del campo eléctrico de la luz en una unión túnel (Bragas, 1998). Primero se hará una revisión de los modelos teóricos existentes, tanto para la excitación de plasmones en distintos objetos nanométricos, como los cálculos hechos para geometrías que concretamente intentan modelar la punta frente a la muestra. Luego se presentará nuestro Microscopio Túnel Asistido por Láser (LASTM), con el cual se han hecho las mediciones en este Capítulo, y los resultados experimentales que dieron lugar a la medición de la intensificación del campo eléctrico de la luz en este sistema.

3.1. Modelos teóricos

Consideraremos para el análisis de esta Sección que el ápice de la punta del STM, es un objeto nanométrico de cierta forma arbitraria. Si la frecuencia de la radiación incidente coincide con alguna frecuencia de resonancia de este objeto, se inducirá en él una marcada polarización aún si el campo incidente es débil. El objeto polarizado actuará como una fuente de campo eléctrico. Por lo tanto, el campo local en las vecindades del objeto tendrá dos contribuciones: el campo incidente y el campo debido al objeto mismo. Entonces, en resonancia, el campo local será sustancialmente mayor que el incidente y a este efecto le llamaremos *intensificación local del campo eléctrico*.

En esta Sección se analizarán las resonancias para distintos objetos que pueden en primera aproximación modelar la punta, como son la esfera y el elipsoide. Luego se mostrarán algunas predicciones encontradas en la literatura, que incorporan el sustrato al modelo, en geometrías que intentan representar las condiciones experimentales de un LASTM. En estos últimos, se consideran diferentes formas de punta como ser la de una esfera (Aravind, 1983; Johansson, 1990) , hiperboloide (Denk, 1991), cilindro

(Madrazo, 1996) , tetraedro (Martin, 1997), y en todos los casos obtienen altos valores de intensificación del campo.

3.1.1. Excitación de plasmones en nanoestructuras metálicas

Los objetos nanométricos escalan en el llamado régimen mesoscópico, donde las longitudes características, como por ejemplo el camino libre medio de los electrones, puede ser mayor que las dimensiones de la muestra. No existe una descripción unificada y general para las propiedades físicas de estas estructuras como existe para los sólidos cristalinos. Sólo analizaremos el caso de esferas y elipsoides nanométricos que son los casos en los que se alcanzan soluciones analíticas.

Vamos a suponer que estos objetos están descriptos por una función dieléctrica de la forma:

$$\hat{\epsilon}(\omega, \zeta) = \epsilon_1(\omega, \zeta) + i\epsilon_2(\omega, \zeta) = 1 + \hat{\chi}_r(\omega, \zeta) + \hat{\chi}_l(\omega, \zeta) + \hat{\chi}_{ib}(\omega, \zeta) \quad (3.1)$$

donde los índices r , l e ib corresponden a la contribución a la susceptibilidad proveniente de la red cristalina, electrones libres y transiciones interbanda, respectivamente. La variable ζ da cuenta de otras posibles dependencias como por ejemplo el tamaño del objeto o las condiciones de la superficie del mismo. En general, la función $\hat{\epsilon}$ será diferente a la constante dieléctrica del material en volumen ϵ , debajo de cierto tamaño crítico de partícula para el cual los efectos de tamaño y superficie comienzan a ser importantes. En primera aproximación puede utilizarse ϵ para tamaños de partícula no menores a los 3-4 nm, a partir de los cuales se deben tomar las correcciones de tamaño y superficie en la constante dieléctrica (Kreibig, 1997; Álvarez, 1997).

a) Esferas

La descripción electrodinámica de la absorción óptica y la dispersión elástica de una esfera metálica fue desarrollada por primera vez por Mie (1908). La teoría de Mie es el análogo esférico de las fórmulas de Fresnel para el caso plano. Está basada en la expansión en modos esféricos. Estos modos, para el caso metálico, se deben a la

excitación colectiva de los electrones del sistema, o sea a los llamados plasmones-polaritones de superficie (Ruppin, 1982; Kreibig, 1997). Estos modos son una característica exclusiva de estos objetos nanométricos y no tienen analogía en el material en volumen.

Los plasmones-polaritones de Mie producen resonancias causadas por las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción que son excitados por la radiación incidente. Ya que las densidades electrónicas de la mayoría de los metales no difieren demasiado, las diferencias específicas de cada material provienen mayoritariamente de la estructura de bandas reflejada por el término $\hat{\chi}_{ib}$ en la ec. (3.1).

La importancia relativa, en la expansión de modos, de los multipolos superiores crece a medida que crece el tamaño de partícula. El modo dipolar es el que predomina aún cuando el tamaño de la partícula sea grande y otros multipolos hayan sido excitados. Si las dimensiones de la partícula son suficientemente chicas comparadas con la longitud de onda λ (régimen cuasiestacionario) la absorción óptica es únicamente debida a la contribución dipolar y se obtiene la conocida fórmula de la electrostática (ver por ejemplo Landau, 1969):

$$\alpha(\omega) = a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \quad (3.2)$$

que es la polarizabilidad para una esfera aislada de constante dieléctrica ε y radio a en un campo eléctrico externo uniforme (donde la constante dieléctrica del medio circundante está tomada como 1). La polarizabilidad tiene una resonancia cuando $\varepsilon(\omega) = -2$. Para el caso de Ag y Au esta ecuación se satisface si la partícula es menor que 10 o 15 nm (Kreibig, 1997). La excitación de modos superiores provee resonancias en $\varepsilon(\omega_n) = -(n+1)/n$, donde n es el número de modo. Es de notar que la ecuación (3.2), no tiene una dependencia explícita en el tamaño de la partícula pero los efectos de tamaño deben ser incluidos en (3.2) a través de la constante dieléctrica $\hat{\varepsilon}(\omega, \zeta)$ introducida en (3.1).

En la Figura 3.1a y 3.1b se muestra la dependencia con la longitud de onda de la constante dieléctrica para Ag y Au, después de interpolar los valores experimentales de Lide (1992-1993) para estos metales en volumen. Con estos datos se calcularon las

polarizabilidades de una esfera dada por la ec. (3.2) que se muestran en la Figura 3.1c. Como puede observarse aparecen resonancias en la polarizabilidad en la región visible del espectro.

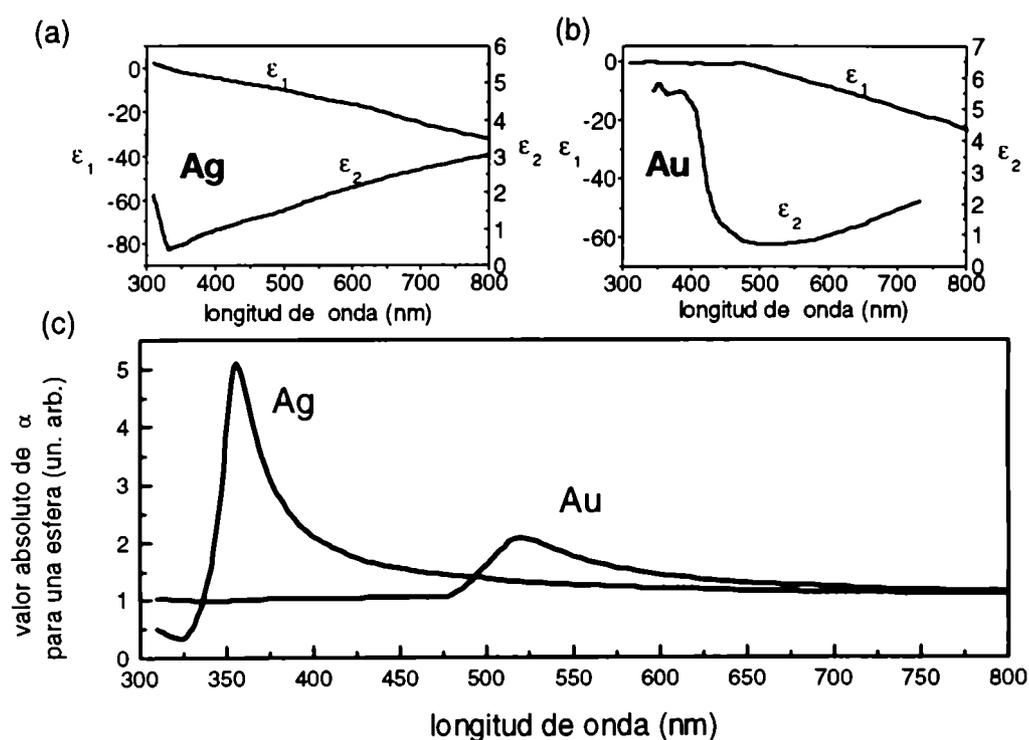


Figura 3.1: (a) y (b) parte real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la constante dieléctrica para oro y plata en función de la longitud de onda (Lide, 1992). (c) polarizabilidad α , por unidad de volumen, calculada para esferas nanométricas de oro y plata según ec. (3.2). Pueden observarse resonancias para ambos materiales, en diferentes zonas del espectro, y con diferente amplitud.

b) Elipsoides

Un elipsoide, al igual que la esfera, posee un conjunto discreto de frecuencias de plasmones, que representan sus excitaciones, de las cuales la dipolar es la más importante (Gersten, 1982). En el régimen cuasiestacionario, el problema del elipsoide de semiejes a , b , c está resuelto en los libros de texto, de donde resulta para la polarizabilidad en el semieje i :

$$\alpha_i(\omega) = abc \frac{\epsilon(\omega) - 1}{1 + [\epsilon(\omega) - 1] \cdot L_i} \quad (3.3)$$

donde L_i es el llamado factor de depolarización en el semieje i (Landau, 1969), que es un factor puramente geométrico y vale $1/3$ en todos los ejes para el caso de una esfera. Si consideramos el caso de un elipsoide de revolución prolado ($a > b = c$) el factor L_i sólo depende de la excentricidad tomada como $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$. En la Figura 3.2a se muestra la polarizabilidad de un esferoide de plata prolado cuando es excitado por un campo eléctrico en la dirección del semieje mayor a , como función de la longitud de onda y para diferentes valores de a/b . Cuando $a/b = 1$, se reduce al caso de la esfera mostrada en la Figura 3.1c. Puede verse cómo dependiendo del valor de a/b , las resonancias se corren hacia el rojo y el ancho mitad de las curvas se mantiene alrededor de los $50nm$.

En el trabajo de Gersten (1982), se calcula la intensificación del campo eléctrico en la punta de un elipsoide de plata prolado, como los de la Figura 3.2a. Allí se obtiene que este coeficiente es de alrededor de 200 para $2.6eV$ ($\lambda = 476nm$) con una relación $a/b = 3$, y que la intensificación va disminuyendo a medida que el punto de observación se aleja de la punta del esferoide, cayendo a la mitad a una distancia de aproximadamente $3nm$, para $a = 20nm$. En la Figura 3.2b se muestra el cálculo de la polarizabilidad de un esferoide prolado de platino. Para este material no se observan resonancias pronunciadas, pero sí un aumento en el valor de la polarizabilidad a medida que se aumenta la relación a/b y la longitud de onda. Por lo tanto es un material conveniente para trabajar en la zona del rojo e infrarrojo, ya que en esa región del espectro puede tomar valores de polarizabilidad más altos que los de la plata.

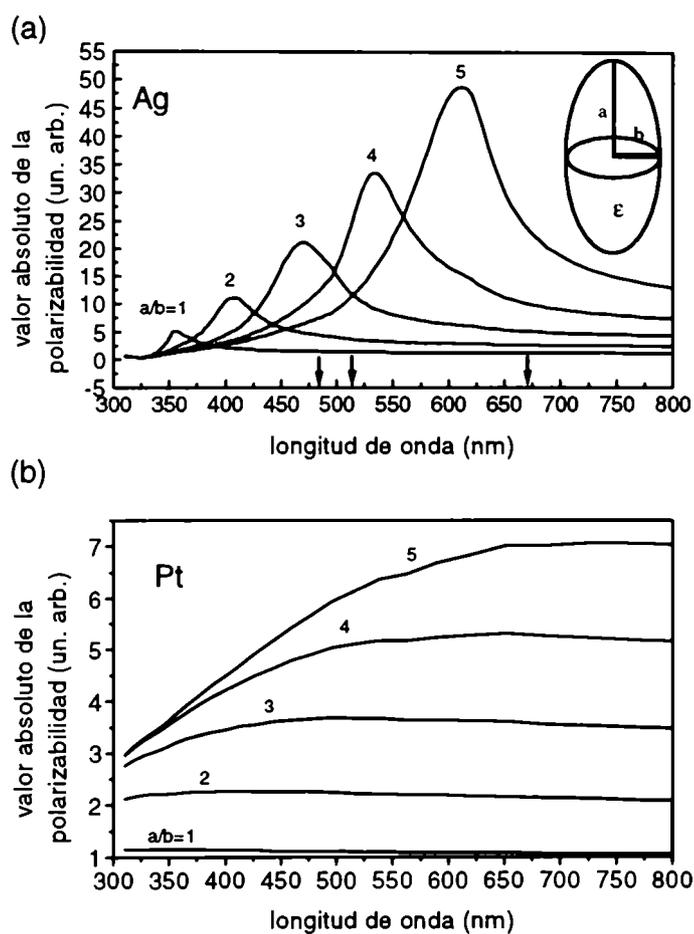


Figura 3.2: Cálculo de la polarizabilidad por unidad de volumen de un esferoide prolado de revolución para distintos valores del parámetro a/b (cociente de los semiejes del esferoide), excitado con un campo eléctrico en la dirección del semieje mayor a . (a) plata, (b) platino. En la figura se indican con flechas las longitudes de onda de los láseres utilizados en esta Tesis. Líneas de argón: 488 y 514 nm y diodo láser 670 nm.

3.1.2. Excitación de plasmones en la punta-muestra

A continuación se hará una revisión de algunos de los trabajos encontrados en la literatura en los que se calculan las resonancias y las intensificaciones del campo local, para geometrías que intentan modelar una punta enfrentada a una muestra, es decir que tienen en cuenta la interacción plano-nanoestructura.

Aravind y Metiu (1983), han estudiado un sistema en el cual una esfera nanométrica se enfrenta a una superficie plana. Ellos encontraron que la interacción mutua entre plasmones de la esfera y de la superficie plana aumenta notablemente la resonancia provista por la esfera aislada y modifica el valor de las frecuencias de resonancia. Para el sistema Ag-Ag calcularon una intensificación del *cuadrado* del campo (o sea de la intensidad) de aproximadamente 4000, a $2.73 eV$ ($\lambda=454nm$), para $D/R=0.05$, donde D es la distancia esfera-plano y R el radio de la esfera, comparada con el valor de 100 para la esfera aislada en $3.49 eV$ ($\lambda=355nm$). También se discute en ese trabajo la influencia de la polarización de la luz incidente en el valor de la intensificación. La componente del campo eléctrico que es perpendicular a la superficie (sólo presente en la polarización p), es mucho más efectiva en excitar la estructura que la componente paralela. Este comportamiento dependiente de la polarización hace que el factor de intensificación sea dos órdenes de magnitud mayor para polarización p que para polarización s , en este tipo de geometría.

Denk y Pohl (1991) han modelado la unión túnel con un hiperboloide de revolución enfrentado a un plano e investigaron la influencia de la respuesta dieléctrica de la punta y la muestra en el campo circundante. En este contexto, excitaciones electromagnéticas fuertemente localizadas en la región de la punta, a las que llamaron *plasmones de punta*, pueden ser excitadas si la energía del fotón de la onda incidente es tal que coincida con el valor de la resonancia de los plasmones de punta. Ellos encuentran una expresión para el coeficiente de intensificación γ , definido como la relación entre el campo eléctrico en el gap respecto del campo a grandes distancias (en una aproximación cuasiestacionaria):

$$\gamma = \left(\frac{\lambda}{2\pi z_0} \right)^{l-\nu} \quad (3.4)$$

donde λ es la longitud de onda incidente, z_0 es la distancia punta-muestra y ν un coeficiente que depende de las constantes dieléctricas de la punta y la muestra y del semiángulo de cono del hiperboloide, y que toma valores entre -0.5 y 1 . Para el sistema Ag-Ag excitado con 1.55 eV ($\lambda=800\text{nm}$) y un semiángulo de cono de 30° , encuentran una intensificación del cuadrado del campo de alrededor de 500, lo cual significa una intensificación del campo (γ) del orden de 20.

Martin (1997) modeló una punta dieléctrica de forma tetragonal enfrentada a una superficie plana. Mostró que, aún fuera de la resonancia de plasmones, aparecen fuertes intensificaciones del campo local si el campo eléctrico incidente es polarizado p , y para ciertos valores del ángulo de incidencia. Madrazo (1996) considera un sistema bidimensional donde la punta se modela por un cilindro de radio nanométrico a una dada distancia respecto de una muestra corrugada sinusoidalmente. Ellos muestran que incidiendo en el ángulo en que los plasmones de la superficie pueden ser excitados, existe una intensificación del campo eléctrico confinado muy cerca de la punta y que la intensidad del campo cambia alrededor de 10 % cuando la distancia punta-muestra cambia en 0.1 nm.

3.2. Corrientes fotoinducidas en un LASTM

Al iluminar la unión túnel de un STM se inducen corrientes debidas a la interacción de la onda electromagnética incidente con la punta y la muestra. Por ejemplo, si una muestra de material semiconductor se ilumina con fotones de energía mayor a la de la banda prohibida ("band gap"), se produce una fuerte inyección de portadores que da lugar a una apreciable corriente fotovoltaica. Este efecto fue utilizado en la literatura para producir imágenes (van de Walle, 1987; Mcellistrem ,1993; Glembocki, 1992; Kochanski, 1992), para estudiar recombinación local de portadores (Hamers, 1990b; .Maeda, 1996; Kuk, 1990; Kuk, 1991; Akari; 1991) y para determinar el tiempo de relajación de portadores (Hamers, 1990a). Este mecanismo provee la componente más importante de la corriente fotoinducida cuando la punta, la muestra o ambas son semiconductoras. Un detallado análisis de las propiedades eléctricas de una unión túnel entre semiconductores se puede consultar en el trabajo de Prins (1996).

En el caso de un metal o semimetal (que son los materiales estudiados en esta tesis), la fotocorriente producida por interacción con la radiación es de segundo orden y por consiguiente de muy baja intensidad. En los experimentos con estos materiales, la corriente térmica asociada al calentamiento local de la unión es del mismo orden o mayor que la fotocorriente y esto dificulta en gran medida la medición. Es necesario, por lo tanto caracterizar las corrientes térmicas, con el fin de poder separar uno u otro efecto (ver Sección 3.2.2).

Si el campo eléctrico de la luz está intensificado en la zona de la unión, puede detectarse una corriente rectificada debido a la dependencia no lineal de la corriente túnel con el voltaje punta-muestra. Völcker (1991a, 1991b) y Krieger (1990, 1996) han medido corriente rectificada por radiación infrarroja proveniente de un láser de CO₂, en una unión túnel metálica. El mecanismo allí invocado para lograr un voltaje detectable entre punta y muestra es similar al de un diodo de contacto puntual (Faris, 1973; Sánchez, 1978) en el cual la radiación infrarroja se acopla a la unión túnel ya que la punta del STM actúa como una antena. Con esa señal han logrado obtener imágenes de grafito con resolución atómica. Cutler, (1987), propuso medir la corriente rectificada en función de la longitud de onda de la luz para detectar la frecuencia de corte del tuneleo. Pero este experimento, según nuestro conocimiento, no se ha reportado hasta ahora en la literatura y puede deberse a que, como se dijo, es muy dificultoso medir esa corriente rectificada en condiciones estables, por su baja intensidad. La medición de la corriente rectificada por luz visible, a una dada longitud de onda, en una unión túnel metálica fue medida en nuestro laboratorio (Bragas, 1997, 1998) lo que permitió calcular el factor de intensificación del campo eléctrico y por otro lado demostrar que el tuneleo responde a las frecuencias de excitación ópticas (ver Sección 3.3 de este Capítulo).

3.2.1. Corriente rectificada

Si el campo eléctrico está suficientemente intensificado en la unión túnel (según los mecanismos estudiados en la Sección 3.1), inducirá un voltaje *detectable* entre la punta y la muestra (aproximación cuasiestacionaria) a la frecuencia óptica ω_l , que será $V_i = v \cos(\omega_l t)$. Este voltaje es aproximadamente igual a $E_{loc} d$, donde E_{loc} es el campo eléctrico local inducido por la luz y d la distancia punta-muestra. Por lo tanto, la medición de este voltaje permitirá calcular el coeficiente de intensificación

$$\gamma \equiv \frac{E_{loc}}{E_{inc}} \quad (3.5)$$

definido como el campo eléctrico local sobre el campo eléctrico incidente, ya que es conocido el valor del campo incidente en la unión. Una manera de detectar este voltaje es midiendo la *corriente rectificada* producida por él. En efecto, si el tuneo es suficientemente rápido como para responder a las frecuencias ópticas, se puede expandir la corriente túnel I en potencias de V_i :

$$I(V_b + V_i) = I(V_b) + \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{V_b} V_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial V^2} \right)_{V_b} V_i^2 + \dots \quad (3.6)$$

donde V_b es el voltaje de polarización punta muestra. El término lineal en la expansión (3.6) promedia a cero en el tiempo de integración τ , mientras que el término cuadrático da lugar a la mencionada corriente rectificada I_R :

$$I_R = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 I}{\partial V^2} \right)_{V_b} v^2 \quad (3.7)$$

ya que $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau v^2 \cos^2(\omega_I t) dt = v^2/2$. En los trabajos de Völcker (1991a, 1991b) se ha medido I_R producida por radiación infrarroja trabajando a tensión de polarización cero ($V_b=0$). Si en cambio se mide la curva $I(V_b + V_i)$ en un rango amplio de voltajes V_b , se puede determinar V_i con más precisión. Este tipo de medición hace necesaria la detección simultánea de las curvas $I-V$ e I_f-V , donde I_f es la *corriente fotoinducida*.

3.2.2 Corriente térmica

Una manera de medir I_f es modulando la intensidad de la luz incidente para producir así una corriente modulada y poder hacer una detección lockin (tener en cuenta que la corriente túnel de fondo será de alrededor dos órdenes de magnitud mayor que la corriente fotoinducida). Pero entonces, además de la corriente rectificada introducida en la Sección anterior, se tendrá una componente adicional en la corriente fotoinducida que proviene de la expansión térmica de la punta y la muestra, a la que llamaremos *corriente térmica* (I_T). Debido a la gran sensibilidad de la corriente túnel con la distancia, una

dilatación térmica modulada por debajo del angstrom producirá una corriente térmica detectable. Amer (1986), en los primeros años de la microscopía túnel, ha usado esta la expansión térmica para modular la distancia punta-muestra y medir funciones trabajo, pero el análisis unidimensional que allí él hace de la dilatación térmica no describe correctamente el comportamiento de la corriente térmica a bajas frecuencias de modulación. Grafström (1991) estudió las corrientes térmicas y mostró experimentalmente la existencia de una frecuencia de corte que depende de las propiedades térmicas del sustrato, por arriba de la cual la corriente térmica cae como $1/f$, donde f es la frecuencia de modulación de la intensidad de la luz. Este resultado parece sugerir la conveniencia de trabajar a frecuencias de modulación altas, con el objeto de minimizar la corriente térmica. Sin embargo, el uso de frecuencias por arriba de los kHz está restringido por la pobre respuesta de los amplificadores de corriente en un STM, aún en los diseños de STM de alta velocidad (Mamin, 1994). Por lo tanto, trabajando a las frecuencias de modulación accesibles con un STM, en el rango de los kHz, tanto la corriente rectificadora como la corriente térmica contribuirán a la corriente fotoinducida I_f . Es por esto que es de gran importancia conocer el comportamiento de la corriente térmica con la frecuencia si se la quiere discriminar de la corriente rectificadora.

En la configuración experimental de la Figura 3.3, la corriente térmica puede ser discriminada usando el hecho de que una expansión térmica producirá un cambio en la distancia punta-muestra, que dará una corriente modulada I_T proporcional a la corriente túnel I . En efecto, para voltajes de polarización pequeños ($<0.5V$) la corriente túnel depende exponencialmente de la distancia punta muestra d (Chen, 1993; Wiesendanger, 1994):

$$I(d, V) = f(V) \cdot e^{-2\beta d} \quad (3.8)$$

donde β es una constante de decaimiento que depende de la función trabajo del material y sólo débilmente del voltaje punta-muestra V , y puede ser asumida constante por debajo de los 0.5 V. Para una modulación térmica δL_z en la dirección z (normal a la superficie), la corriente térmica I_T será a primer orden [de (3.8), y teniendo en cuenta que $\delta d = -\delta L_z$]:

$$I_T = 2\beta \delta L_z I \quad (3.9)$$

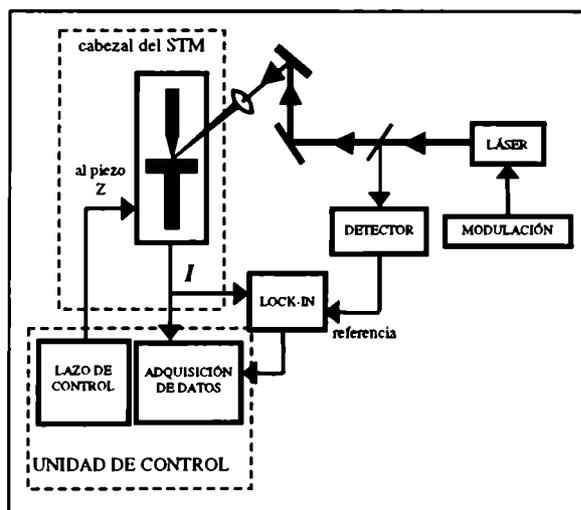


Figura 3.3: Esquema experimental del Microscopio de Efecto Túnel Asistido por Láser (LASTM). Un láser de baja potencia, modulado en amplitud, se focaliza en la unión túnel y se mide simultáneamente la corriente túnel total y la corriente túnel fotoinducida (I_f). El amplificador lockin, en serie con el lazo de corriente, detecta la corriente modulada, tomando como referencia una porción del haz que mide un detector de luz

Para calcular la expansión térmica de la muestra producida por la radiación del láser resolvimos la ecuación de difusión del calor en tres dimensiones cuando un haz gaussiano modulado a una frecuencia $\omega=2\pi f$ es absorbido en la superficie. Considerando que el calor es cero a tiempo cero en la superficie, la expansión térmica δL_z a frecuencia ω resulta, a partir de la integración del perfil de temperaturas (Apéndice II):

$$\delta L_z(r,t) = e^{i\omega t} \frac{(1-R)P\lambda_z}{2\pi^2 \rho C D_r} \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{(u+i\frac{\omega}{\omega_0})} J_0\left(\frac{\sqrt{2u}}{\sigma} r\right) du \quad (3.10)$$

donde r es la coordenada lateral (sobre la superficie), P la potencia incidente, D_r la difusividad de la muestra en la dirección r , λ_z coeficiente de expansión térmica lineal de

la muestra en la dirección z , ρ la densidad, C la capacidad calorífica, R la reflectividad, J_0 la función de Bessel de primera especie, y σ el radio de la mancha (“spot”) del láser cuando la intensidad cae a $1/\sqrt{e}$ de su máximo valor y $\omega_0 = 2D_r / \sigma^2$ es la frecuencia de corte térmica

En $r=0$ (el centro del spot), (3.10) toma la forma:

$$\delta L_z(r, t) = e^{i\omega t} \frac{(1-R)P\lambda_z}{2\pi^2 \rho C D_r} F\left(\frac{\omega}{\omega_0}, r\right) \quad (3.11)$$

La respuesta en frecuencia de la expansión térmica δL_z está contenida en la función $F(\omega/\omega_0)$ y se muestra en la Figura 3.4. Allí se puede ver tanto la amplitud como el desfase respecto de la modulación de la intensidad del láser en función de la frecuencia. Para $\omega \gg \omega_0$ el valor absoluto de la expansión térmica tiene un comportamiento $1/\omega$, en cuadratura con la modulación del láser, como predice el modelo unidimensional de Amer (1986). Además puede verse de la Figura 3.4b que la componente en fase cae como $1/\omega^2$ en ese rango.

En el caso del grafito pirolítico altamente orientado, HOPG, ($D_r=14.5 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\lambda_z \cong 2.10^{-6} \text{ 1/K}$, $R(670\text{nm}) \cong 0.3$), la frecuencia de corte es $\omega_0=290 \text{ kHz}$ para un spot de $\sigma=100\mu\text{m}$ ($f_0 = \omega_0/2\pi = 46 \text{ kHz}$) y entonces la ec. (3.11) queda (tomando valores rms):

$$\delta L_{z \text{ HOPG}} \cong 2 \cdot 10^{-4} F(\omega/\omega_0) \text{ \AA /mW} \quad (3.12)$$

y para el caso del oro ($D_r=1.29 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\lambda_z=14.2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, $R(670\text{nm})=0.91$) $\omega_0=25 \text{ kHz}$ para $\sigma=100\mu\text{m}$ ($f_0=4 \text{ kHz}$):

$$\delta L_{z \text{ Au}} \cong 1.4 \cdot 10^{-3} F(\omega/\omega_0) \text{ \AA /mW} \quad (3.13)$$

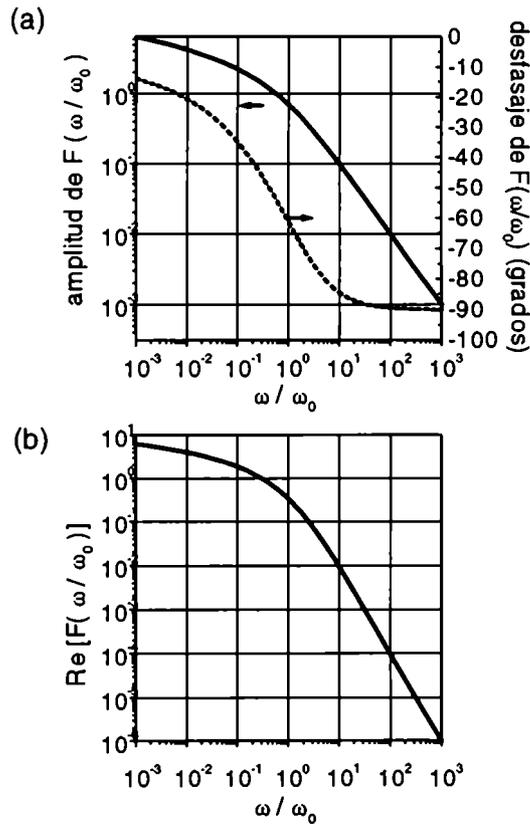


Figura 3.4: Cálculo de la respuesta en frecuencia, $F(\omega/\omega_0)$, de la expansión térmica de la muestra iluminada por un haz gaussiano modulado a frecuencia $f=\omega/2\pi$. (a) amplitud (línea llena) y fase (línea punteada); (b) componente en fase. La frecuencia de corte térmica $\omega_0=2D_r/\sigma^2$ depende de la constante de difusividad D_r del material y del tamaño del spot σ . Para el valor de spot utilizado en los experimentos, $\omega_0 \cong 290 \text{ kHz}$ ($f_0=46\text{kHz}$) para grafito y $\omega_0 \cong 25 \text{ kHz}$ ($f_0=4\text{kHz}$) para oro. Puede observarse que la amplitud de F cae como $1/\omega$ y la componente en fase como $1/\omega^2$, a frecuencias mucho mayores que ω_0 .

En resumen, puede verse de la Figura 3.4 que existe una caída en la amplitud de la dilatación a frecuencias mucho mayores que la frecuencia de corte, que depende del “spot” del láser y la difusividad de la muestra analizada. La expansión térmica está en cuadratura con la modulación de la luz a frecuencias mucho mayores que la frecuencia

de corte y tiende a estar en fase a medida que se reduce la frecuencia, siendo 60° el desfase en ω_0 .

El cálculo de la expansión de la punta fue hecho por Grafström (1991). Debido a la geometría de la punta, la frecuencia de corte para la expansión térmica tomando una punta de platino es $f_c = 0.08 \text{ Hz}$, cuya amplitud cae como $1/f$ por arriba de esa frecuencia, en cuadratura con la modulación de luz incidente. Por lo tanto, en el rango de los kHz la contribución más importante será la de la muestra.

3.2.3. Respuesta de la corriente fotoinducida con el voltaje punta-muestra

Como puede verse de las ecuaciones (3.7) y (3.9), la corriente rectificadora I_R y la corriente I_T tienen distinta dependencia funcional con la corriente túnel I , lo que permitirá una discriminación entre las dos componentes. En efecto, la corriente fotoinducida I_f , a un dado voltaje punta-muestra V será:

$$I_f = I_T + I_R + \varepsilon = aI + b \frac{\partial^2 I}{\partial V^2} + \varepsilon \quad (3.14)$$

El término constante ε ha sido agregado para tener en cuenta otras posibles contribuciones a la corriente fotoinducida. En el caso de metales y semimetales un mecanismo posible que podría contribuir a I_f son las transiciones ópticas directas entre punta y muestra, pero es de esperar que sea un término pequeño (Bragas, 1998b).

Por otro lado, la corriente rectificadora tendrá una respuesta instantánea con la modulación de la intensidad de luz en el rango de los kHz, mientras que como se vio en la Sección anterior, la corriente térmica aparecerá desfasada respecto de esa modulación, dependiendo de la relación entre la frecuencia de modulación y la frecuencia de corte térmica.

De la ec. (3.14) se desprende que es necesario conocer simultáneamente I_f , I y $\partial^2 I / \partial V^2$ para poder ajustar el parámetro b que contiene la información del voltaje local inducido por el láser y así calcular el coeficiente de intensificación γ [ec (3.5)].

3.3 Medición de la intensificación del campo eléctrico

A continuación se describe el arreglo experimental para la medición de la intensificación del campo eléctrico en una unión túnel compuesta por una punta de Pt y muestras de HOPG y Au, iluminadas con un diodo láser visible de $\lambda=670nm$. Se mostrará la caracterización de la corriente térmica y su discriminación de la corriente rectificadora, a través de la medición de las curvas corriente tensión. Se obtiene un valor alto del coeficiente de intensificación (para los dos casos estudiados) en relación a las predicciones hechas en la Sección 3.1.

3.3.1. Configuración experimental

Como ha sido discutido en las Secciones 3.2.1 y 3.2.3, el diseño experimental debe permitir la medición simultánea de las curvas $I-V$ e I_f-V en un Microscopio Túnel asistido por Láser (LASTM). En la Figura 3.3 se muestra esquemáticamente la configuración experimental utilizada en este Capítulo. Un láser de baja potencia ($\lambda=670nm$) se modula en amplitud antes de ser focalizado en la unión túnel. El tamaño del haz es de aproximadamente $100 \mu m$ y el ángulo de incidencia de 60° con la vertical. Las mediciones fueron hechas para muestras de grafito (HOPG) y oro (chapa de 0.3 mm de espesor). La punta de platino del STM se aproxima sin iluminación hasta que se alcanza el valor deseado de corriente túnel predeterminada y el lazo de control se encarga de mover el piezoeléctrico z (adosado a la muestra) para mantener la corriente constante. La corriente es preamplificada dentro del mismo lazo de control y la constante de tiempo se predetermina para corregir los movimientos de baja frecuencia, pero no responde a variaciones a la frecuencia de modulación del haz. Las curvas $I-V$ se miden aplicando una rampa de tensión entre punta y muestra mientras se desconecta el lazo, permitiendo la medición a distancia punta-muestra constante. La componente modulada de la corriente túnel se mide con un amplificador lockin en serie con la malla de corriente. El lockin utiliza como referencia la señal de un fotodiodo que colecta una porción de la luz modulada antes de ser focalizada en la unión. El amplificador corriente-voltaje del STM tiene una respuesta en frecuencia conocida, con una frecuencia de corte en 8 kHz, por lo tanto se han corregido con esta respuesta en frecuencia las señales moduladas (dicha respuesta se muestra en el Apéndice III). La

salida analógica del lockin se utiliza para construir las curvas I_f - V , simultáneamente con las curvas usuales I - V .

3.3.2. Medición de la corriente térmica

Si la polarización del haz incidente es s (campo eléctrico paralelo a la superficie), no se espera una intensificación apreciable del campo eléctrico (según fue discutido en la Sección 3.1), y por lo tanto la corriente fotoinducida será básicamente la corriente térmica. Cambiando el valor de la corriente túnel predeterminada en el STM y detectando la amplitud y fase de la corriente fotoinducida se puede levantar un gráfico I_f vs. I como los de las Figuras 3.5 y 3.6. La Figura 3.5 muestra los resultados obtenidos con una muestra de HOPG y una punta de Pt, cuando se ilumina la unión con un láser de 10 mW de potencia, $\lambda=670\text{ nm}$ y polarización s . En esta Figura se puede observar el comportamiento predicho por la ec. (3.9), es decir que la corriente térmica es proporcional a la corriente túnel para diferentes voltajes de polarización, y mostrando la independencia con el voltaje debajo de los 0.5 V. De la ec. (3.9) y la Figura 3.5, $\delta L_{z\text{HOPG}} \cong 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/mW}$, para $f=800\text{Hz}$, y $\delta L_{z\text{HOPG}} \cong 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/mW}$, para $f=7\text{kHz}$, siendo β del orden de la unidad, lo que significa que $F(\omega/\omega_0)$ debe ser más grande que la unidad [comparando con la ec. (3.12)], que está de acuerdo con los valores que toma la función F en el rango $f \ll f_0$ en la Figura 3.4a.

Los resultados para muestra de oro y punta de Pt se muestran en la Figura 3.6. Se puede apreciar una caída en la señal cuando aumenta la frecuencia así como un corrimiento de fase hacia los 90° a altas frecuencias. Es claro que un modelo unidimensional no ajusta en este rango ya que sólo predice el comportamiento a altas frecuencias. De la ec. (3.9) y la Figura 3.6, $\delta L_{z\text{Au}} \cong 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/mW}$, a 500 Hz, $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/mW}$ a 5kHz y $2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/mW}$ a 10kHz, de donde [ec (3.13)], $F=3$, 0.5 y 0.1 , respectivamente, valores que están aproximadamente de acuerdo a los que toma la función F en la Figura 3.4a.

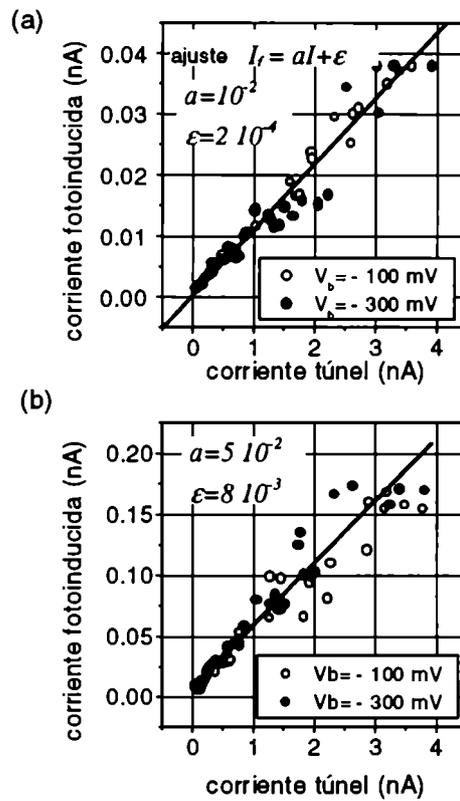


Figura 3.5: Valor absoluto rms de la corriente fotoinducida para una unión de HOPG-Pt en función de la corriente túnel, para dos frecuencias de modulación de la amplitud del haz incidente, (a) $f=7\text{kHz}$, (b) $f=800\text{Hz}$. Se muestran los resultados para dos voltajes de polarización punta muestra V_b , observándose la independencencia de la señal con dicho voltaje. La unión está iluminada con un láser con polarización s (5mW), para la cual se espera un comportamiento como el de la ec. (3.9), ya que la corriente térmica es la principal contribución a la corriente fotoinducida en este caso. Al ajuste, que se muestra el inset, se le agregó un término constante ϵ , tal como en la ecuación (3.14).

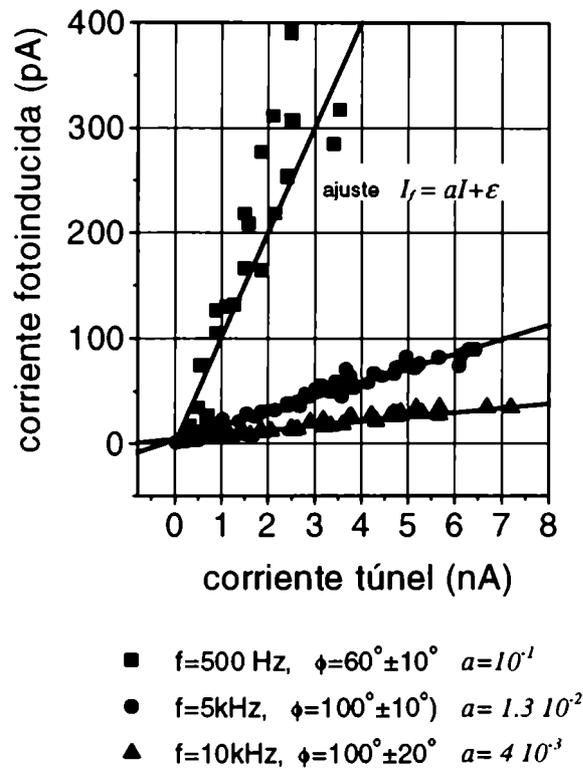


Figura 3.6: Valor absoluto rms de la corriente fotoinducida en función de la corriente túnel para una unión Au-Pt, para diferentes frecuencias de modulación. $V_b = -100\text{mV}$. La unión está iluminada con un láser con polarización s (10mW). Se muestra el ajuste lineal al igual que en la figura 3.5, y el desfase respecto a la modulación del haz incidente para cada una de las frecuencias. Se puede apreciar una caída en la señal cuando aumenta la frecuencia así como un corrimiento de fase hacia los 90° a altas frecuencias, tal como lo predicen la ec. (3.11) y la Figura 3.4.

3.3.3. Medición de las curvas corriente-tensión

La detección sensitiva en fase de la corriente fotoinducida permite medir sus componentes en fase y en cuadratura respecto de la modulación de la luz, como función de V , el voltaje punta-muestra. Es de esperar que la corriente rectificadora I_R sea detectable sólo cuando el haz incidente tenga polarización p , es decir cuando el campo eléctrico de la luz tenga una componente en la dirección perpendicular a la superficie y cuando el desfase de la corriente fotoinducida respecto a la modulación sea cero. En ese caso I_R será proporcional a la segunda derivada de la corriente túnel respecto del voltaje [ec.(3.7)]. Por otro lado, la corriente térmica I_T aparecerá para las dos polarizaciones s y p y tanto en fase como en cuadratura, en una proporción que depende de la frecuencia de modulación del haz. La corriente térmica será proporcional a la corriente túnel I .

Las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 muestran el comportamiento de las curvas I_f - V , en fase y en cuadratura, ajustadas por la ec. (3.14) con una regresión multilínea y calculados los coeficientes R^2 y β (ver Apéndice IV). Mientras que el coeficiente de regresión R^2 da cuenta de la bondad del modelo multilínea, los coeficientes de regresión parcial β_i expresan el peso relativo que cada función i tiene (específicamente $i=I, \partial^2 I/\partial V^2$) sobre la variable dependiente I_f , en la ec. (3.14). Analizando, entonces, estos coeficientes podremos discriminar el origen de la corriente fotoinducida y del valor de los parámetros de ajuste calcular la magnitud de interés que es la intensificación del campo eléctrico.

La Figura 3.7 muestra las curvas corriente-tensión cuando una muestra de HOPG y una punta de Pt son iluminadas con polarización s . Se utilizó un diodo láser de 10 mW de potencia y $\lambda=670\text{nm}$, modulado a una frecuencia de 4kHz. Las curvas fueron obtenidas tomando promedios en condiciones estables de medición. La derivada segunda se obtuvo ajustando la corriente túnel a un polinomio de tercer grado y derivando dos veces. La figura 3.7 (a) muestra la medición de la corriente túnel I en función del voltaje V y la curva de la segunda derivada $\partial^2 I/\partial V^2$. En la Figura 3.7 (b), que corresponde a la componente de la corriente fotoinducida que está en cuadratura con la modulación, los coeficientes β muestran que un 84% de la curva está explicada

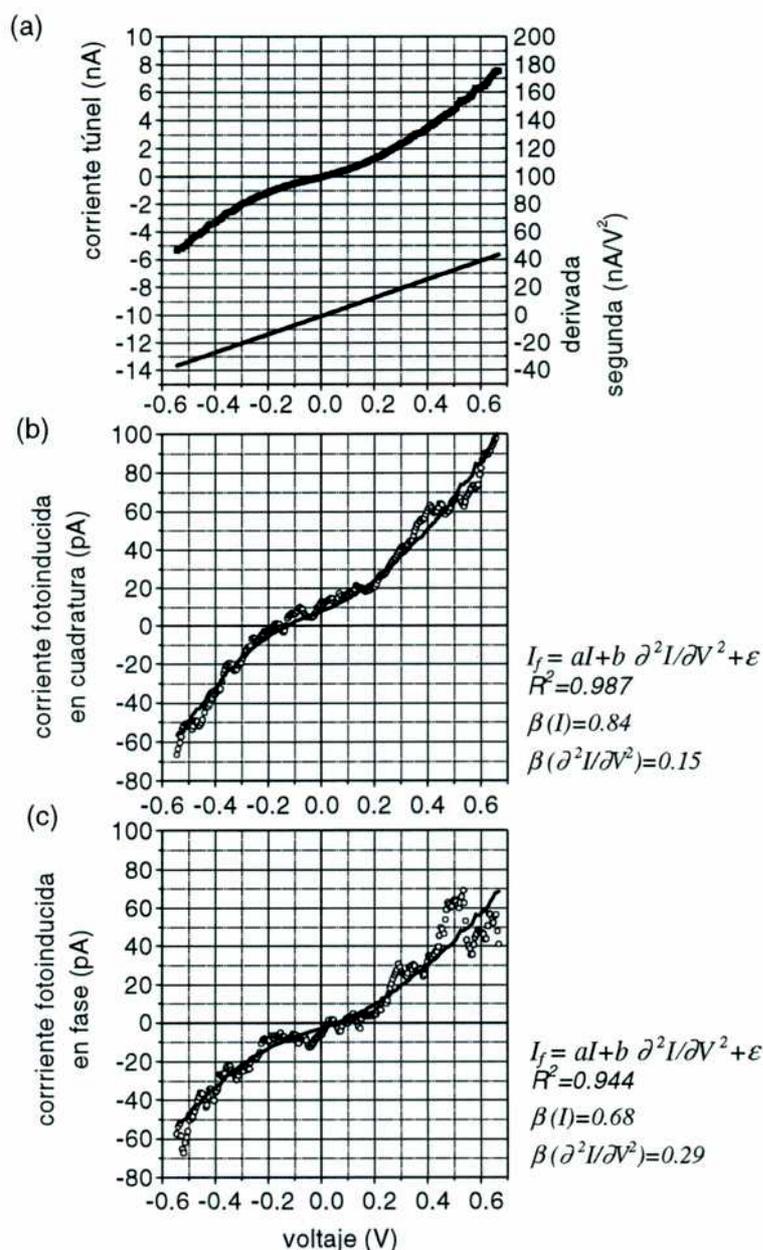


Figura 3.7: Curvas corriente túnel-tensión para una unión HOPG-Pt, iluminada con un haz de láser de polarización s . Frecuencia de modulación de la luz incidente: 4kHz. La frecuencia de corte térmica es $f \approx 46$ kHz, para $\sigma = 100 \mu\text{m}$. $V_b = -100$ mV, $I(V_b) = 0.5$ nA. (a) corriente túnel total; y derivada segunda de I respecto de V , $\partial^2 I / \partial V^2$, (b) componente en cuadratura de la corriente fotoinducida. La línea llena es el ajuste de la curva experimental (círculos) por la ecuación (3.14). Los parámetros del ajuste son: $a = 10^{-2}$, $b = 2 \cdot 10^{-4}$, $\epsilon = 8.5$. (c) componente en fase de la corriente fotoinducida. Parámetros: $a = 7.10^{-3}$, $b = 4 \cdot 10^{-4}$, $\epsilon = -2$. Los β , coeficientes de regresión parcial estándar, muestran que el ajuste con la curva estática I - V es el más significativo en los casos (b) y (c).

por I y sólo un 15 % por $\partial^2 I / \partial V^2$. Este resultado está diciendo que esta curva tiene predominantemente origen térmico, como es de esperarse para esta fase y polarización. Para la componente en fase, Figura 3.7 (c), el 68% se debe a I y el 29% a $\partial^2 I / \partial V^2$. Si bien sigue siendo claro el predominio de la corriente túnel sobre la derivada segunda, no puede descartarse que haya una pequeña contribución de corriente rectificada para polarización s , cuando se releva la corriente fotoinducida en fase con la modulación.

En la Figura 3.8 se muestran las curvas de para HOPG-Pt pero iluminadas con polarización p . Claramente puede verse de los coeficientes β , que ahora la segunda derivada de la corriente túnel tiene un predominio del 74 % en el ajuste de la corriente fotoinducida en fase con la modulación, mientras que la componente en cuadratura sigue siendo térmica. El coeficiente $b=7.10^{-4} \pm 10^{-4}$, dará cuenta del valor de la amplitud del voltaje rectificado en la unión v , que según ec.(3.7) es:

$$v_{HOPG-Pt} = \sqrt{2b} V = 37 \pm 3 mV \quad (3.15)$$

(notar que la diferencia en 2 con la ec. (3.7) se debe a que los valores medidos son rms).

La Figura 3.9 muestra el comportamiento de la corriente fotoinducida cuando un haz con polarización p incide en la unión de una muestra de oro y una punta de platino. Se utilizó un diodo láser de 10 mW de potencia y $\lambda=670nm$, modulado a una frecuencia de 10kHz. Las curvas fueron obtenidas tomando promedios en condiciones estables de medición. La derivada segunda se obtuvo ajustando la corriente túnel a un polinomio de quinto grado y derivando dos veces. La figura 3.7 (a) muestra la medición de la corriente túnel I en función del voltaje V y la curva de la segunda derivada $\partial^2 I / \partial V^2$. De las Figuras 3.9 (b) y (c) puede verse que para esta polarización la componente en fase de la corriente fotoinducida es explicada en un 62% por la derivada segunda, lo cual significa que hay un importante contribución de corriente rectificada en la unión. Como en el caso del grafito, podemos calcular la amplitud del voltaje rectificado inducido por la luz en la unión como:

$$v_{Au-Pt} = \sqrt{2b} V = 13 \pm 0.4 mV \quad (3.16)$$

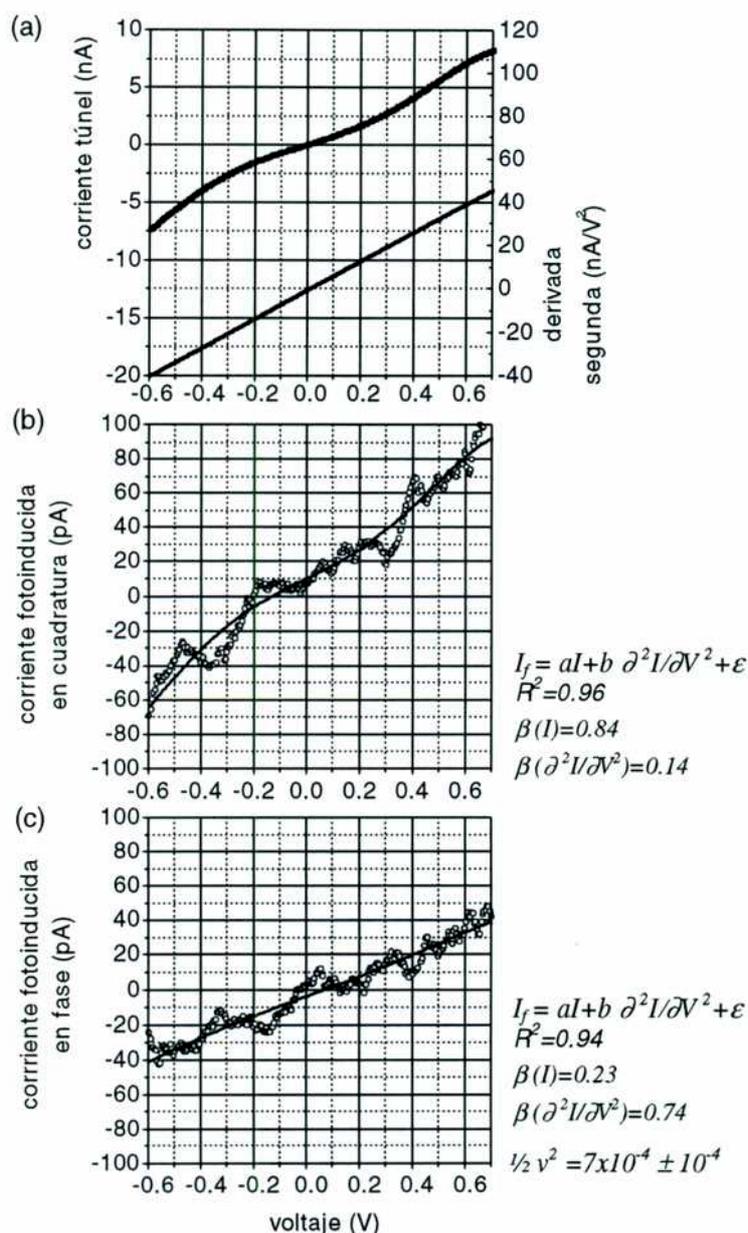


Figura 3.8: Curvas corriente túnel-tensión para una unión HOPG-Pt, iluminada con un haz de láser de polarización p . $V_b = -100 \text{ mV}$, $I(V_b) = 0.5 \text{ nA}$. (a) corriente túnel total; y derivada segunda de I respecto de V , $\partial^2 I / \partial V^2$, (b) componente en cuadratura de la corriente fotoinducida. La línea llena es el ajuste de la curva experimental (círculos) por la ecuación (3.14). Los parámetros del ajuste son: $a = 9 \times 10^{-3}$, $b = 2 \times 10^{-4}$, $\epsilon = 10$. (c) componente en fase de la corriente fotoinducida. Parámetros: $a = 1.3 \times 10^{-3}$, $b = 7 \times 10^{-4} = 1/2 v^2$, $\epsilon = -3$. Los coeficientes β muestran que la componente en fase de la corriente fotoinducida posee un aporte predominante de corriente rectificadora, de donde se puede calcular el voltaje inducido por la luz en la unión (ver texto).

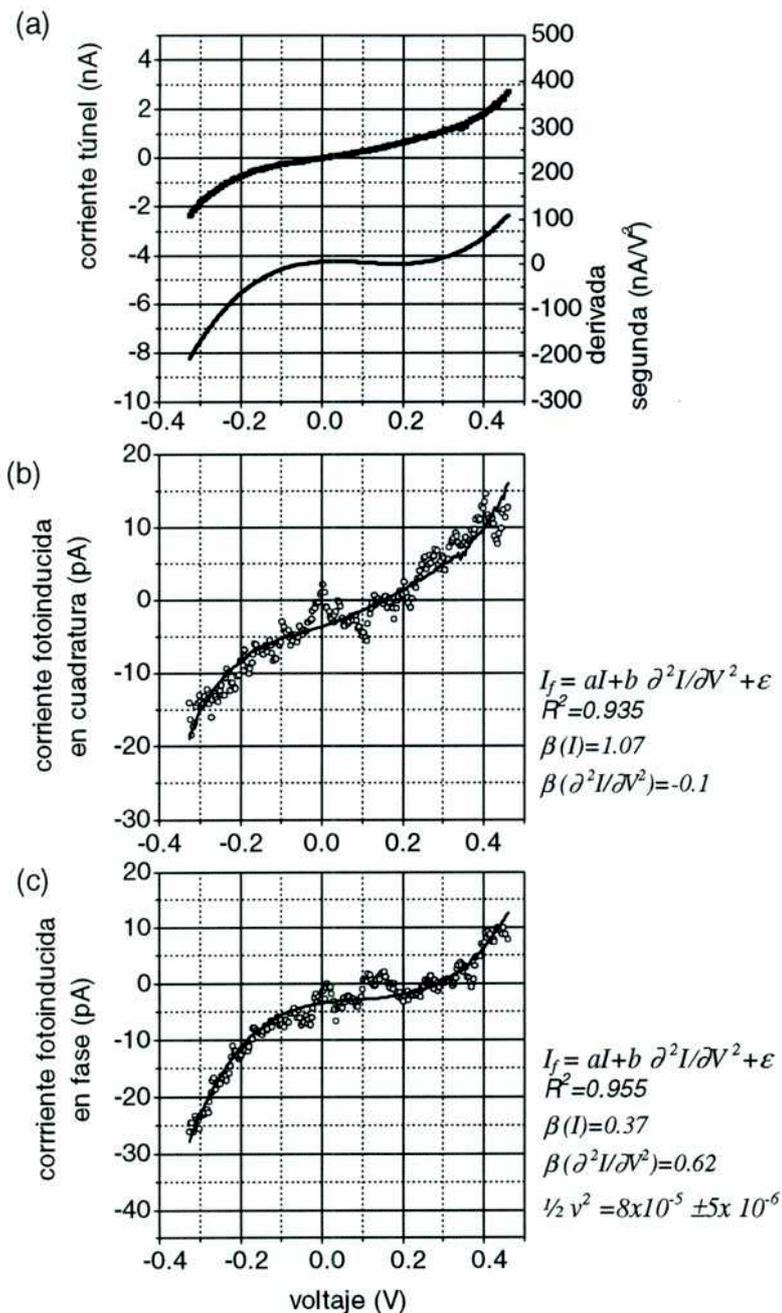


Figura 3.9: Curvas corriente túnel-tensión para una unión Au-Pt, iluminada con un haz de láser de polarización p . Frecuencia de modulación de la luz incidente: 10kHz. La frecuencia de corte térmica es $f \approx 4\text{kHz}$, para $\sigma = 100\mu\text{m}$. $V_b = -100\text{mV}$, $I(V_b) = 0.2\text{nA}$. (a) corriente túnel total, y segunda derivada, $\partial^2 I / \partial V^2$. (b) componente en cuadratura de la corriente fotoinducida ajustada (línea llena) con la ec. (3.14). Parámetros: $a = 8 \times 10^{-3}$, $b = 10^{-5}$, $\epsilon = -4$. (c) componente en fase de la corriente fotoinducida. La línea llena es el ajuste de la curva experimental (círculos) por la ecuación (3.14). Los parámetros del ajuste son: $a = 2.9 \times 10^{-3}$, $b = 8 \times 10^{-5} = 1/2 v^2$, $\epsilon = -4$. De los coeficientes b se ve que la componente en fase tiene una contribución importante de corriente rectificadora.

Con los voltajes obtenidos, expresados por las ecuaciones (3.15) y (3.16), se puede estimar el valor del campo intensificado en la unión E_{loc} , como v/d , donde d es la distancia punta muestra. Suponiendo que

$$0.5 \text{ nm} < d < 1 \text{ nm} \quad (3.17)$$

que son valores típicos de operación del STM, se tiene que el campo local es para las dos uniones estudiadas:

$$7.4 \times 10^7 \frac{\text{V}}{\text{m}} < E_{loc} < 3.7 \times 10^7 \frac{\text{V}}{\text{m}} \quad (3.18)$$

para HOPG-Pt y:

$$1.3 \times 10^7 \frac{\text{V}}{\text{m}} < E_{loc} < 2.6 \times 10^7 \frac{\text{V}}{\text{m}} \quad (3.19)$$

para Au-Pt.

La intensidad de luz incidente I_i en la unión es (en unidades MKS):

$$I_i = \frac{I}{2\mu_0 c} |E_{inc}|^2 \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] \quad (3.20)$$

Para una potencia de láser de 10 mW, y un spot de $100\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ ($I_i = 2.4 \times 10^6 \text{ W/m}^2$), el campo incidente en la unión es $\approx 4 \times 10^4 \text{ V/m}$. Por lo tanto el coeficiente de intensificación γ definido en la ec. (3.5) es:

$$300 \leq \gamma_{\text{Au-Pt}} \leq 600$$

$$1000 \leq \gamma_{\text{Hopg-Pt}} \leq 2000$$

Estos valores de intensificación son los máximos obtenidos y los experimentos con otras puntas dan valores menores que los presentados en este caso.

Cabe poner énfasis en que el coeficiente γ está calculado para los *campos* y no para las intensidades y que por lo tanto son valores bastante más altos que los predichos por los modelos teóricos para los cuales son los coeficientes de *intensidad* los que rondan estos valores, es decir γ^2 . Según nuestros experimentos el γ^2 está entre los 5 y 6 órdenes de magnitud.

Capítulo 4

Microscopio óptico de barrido por intensificación de campo (FESOM)

En este Capítulo se presenta una nueva técnica de caracterización óptica de superficies con resolución nanométrica, basada en el efecto de intensificación de campo eléctrico de la luz discutido en el Capítulo 3. Los altos valores de intensificación de campo medidos y su gran localización justifican usar este efecto como sonda local para sensar propiedades ópticas de superficies con alta resolución espacial. La punta de un STM es iluminada con un láser continuo y la luz dispersada por la unión es recogida por un fotodiodo. Se ha estudiado el comportamiento de esta señal con la distancia punta-muestra y se ha comprobado una alta sensibilidad vertical. Con esta señal se relevaron imágenes de grafito y oro con resolución lateral de 10 y 6 nm respectivamente.

4.1. Configuración experimental

La configuración experimental del *Microscopio Óptico de Barrido por Intensificación de Campo* (FESOM) se muestra esquemáticamente en la figura 4.1. La unión túnel metálica de un STM se ilumina con un láser de argón con polarización p , cuyas líneas más intensas son $\lambda=514nm$ y $488nm$. La potencia del láser es de aproximadamente $100mW$ y el "spot" en el foco es de $\approx 10\mu m$. Un tubo piezoeléctrico mueve la muestra durante los barridos, lo cual asegura que la intensidad luminosa sobre la punta durante las mediciones sea constante. La punta utilizada en las medidas que en este Capítulo se presentan es de Ag y las muestras de HOPG y Au. La luz dispersada por la unión se recoge en el campo lejano con un fotodiodo que alimenta un amplificador lockin. La distancia punta muestra se modula entregando una tensión alterna de frecuencia f al mismo tubo piezoeléctrico que realiza el barrido, pero en la dirección z , y el lockin mide la señal que entrega el fotodiodo a esa frecuencia con el objeto de separar la contribución proveniente de la unión, del fondo continuo de luz dispersada. La óptica de colección hacia el campo lejano consiste en una lente de apertura numérica de 0.3 fija a un ángulo de $\theta=70^\circ$ con la vertical y 45° respecto del plano de incidencia.

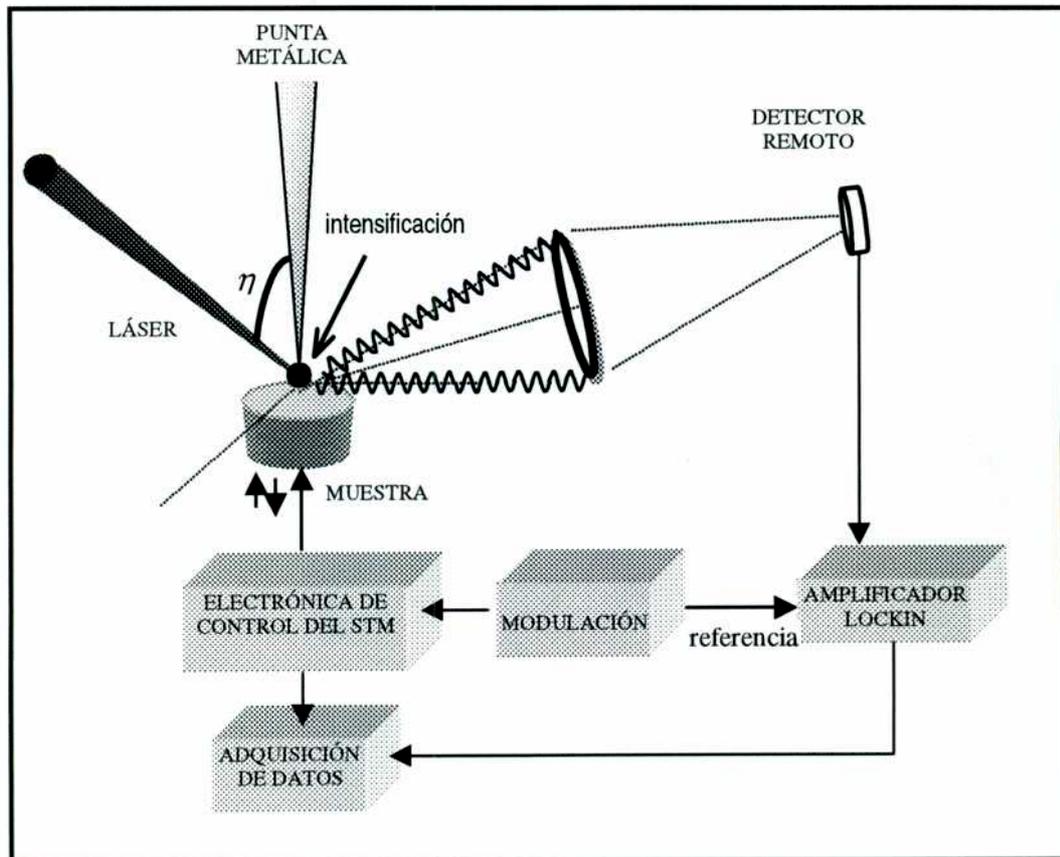


Figura 4.1: Configuración experimental esquemática del Microscopio Óptico de Barrido por Intensificación de Campo (FESOM). Un haz de láser se enfoca sobre una unión punta metálica-sustrato de un STM. Se modula la distancia punta-muestra, moviendo la muestra con el mismo piezoeléctrico de barrido. La luz dispersada por la unión es recogida por un fotodiodo en el campo lejano, cuya señal es amplificada por un lockin sintonizado a la frecuencia de movimiento de la muestra.

La modulación de la distancia punta-muestra se logra aplicando una tensión alterna de algunas decenas de milivolts al piezoeléctrico z (ver Apéndice V). El control de distancia punta-muestra se efectúa por medio del lazo de control del STM con la corriente túnel como señal de realimentación. A grandes distancias (fuera de la zona de tuneo) la distancia punta-muestra se modifica variando la tensión continua de alimentación al piezoeléctrico z cuya extensión máxima es de $1\mu\text{m}$. Las imágenes se relevan moviendo la muestra lateralmente con el tubo piezoeléctrico hasta una distancia máxima de $2.5\mu\text{m}$.

La señal de luz proveniente de la salida analógica del lockin se adquiere con la electrónica del STM a través de una entrada analógica del módulo de control. Con esta señal óptica y la señal de corriente túnel usual, el programa de adquisición de datos del STM puede desplegar ambas imágenes simultáneamente a una velocidad máxima de adquisición de 62 kHz.

Se utilizan dos modos alternativos de barrido dependiendo de la muestra que se quiera medir. Para HOPG que es una muestra extremadamente plana, se utiliza el modo de *altura constante* para el cual el lazo de realimentación está inactivo (siempre queda conectado un lazo de muy baja frecuencia de corte que evita que fluctuaciones lentas hagan tocar a la punta y la muestra). De esta manera la señal asociada a la topografía de la muestra (la señal túnel) es la variación de corriente túnel debido a los cambios en la distancia cuando se efectúa el barrido sobre la muestra. Si en cambio se sensa una muestra con más rugosidad, como es el oro policristalino, es necesario tener activo el lazo de control que mantenga la distancia punta-muestra constante en el modo llamado de *corriente constante*. De esta manera la señal asociada a la topografía de la muestra es la señal que envía el lazo de realimentación al piezoeléctrico z para corregir su posición a medida que se barre sobre la muestra.

4.2 Artefacto interferométrico

En la configuración experimental presentada en la sección anterior los mecanismos de control de la distancia punta-muestra no son ópticos. Este hecho puede llevar a que diferentes *artefactos* en la formación de imágenes oscurezcan la verdadera resolución óptica de las imágenes. Estos artefactos son debidos al movimiento del

piezoeléctrico z , que reproduce la topografía túnel de la muestra, si se utiliza el modo de *corriente constante*. Esto provoca que la señal detectada por el fotodiodo sea una convolución de la señal asociada a las propiedades ópticas del sustrato con la señal producida por el movimiento del piezoeléctrico z (Hecht, 1997; Carminati, 1997).

En este microscopio la luz dispersada por la punta y por la muestra interfieren en el detector y esta señal interferométrica, detectará cambios en la posición relativa de los centros de dispersión de la punta y la muestra. Como viene modulada a la misma frecuencia que la señal puramente óptica será detectada por el sistema de colección de luz. Por lo tanto es necesario conocer el comportamiento de la misma y tener una evaluación cuantitativa para poder discriminarla.

Si un centro de dispersión se encuentra en una posición \vec{r} (ver Figura 4.2), la luz dispersada con vector de onda \vec{k}_s , para un vector de onda \vec{k}_e de la luz incidente, tendrá un cambio de fase Φ dado por:

$$\Phi = (\vec{k}_s - \vec{k}_e) \cdot \vec{r} = \Delta\vec{k} \cdot \vec{r} \quad (4.1)$$

Esta situación está descrita en la Figura 4.2, donde se muestra la definición de los ángulos de incidencia γ y φ y de colección θ y φ' .

Si la distancia relativa entre la punta y la muestra cambia en $\Delta\vec{r}$, el cambio relativo en la fase será:

$$\Delta\Phi = \Delta\vec{k} \cdot \Delta\vec{r} \quad (4.2)$$

La intensidad colectada debida a la interferencia entre la dispersión en la punta y la muestra será:

$$I = |E_m + E_p|^2 = |E_m|^2 + |E_p|^2 + 2|E_m||E_p| \cos(\phi_0 + \Delta\Phi) \quad (4.3)$$

Como la muestra se mueve en la dirección z con una amplitud δz a una frecuencia de modulación f , la señal interferométrica detectada por el lockin será:

$$I_f = -2|E_m||E_p| \Delta k_z \delta z \sin(\phi_0 + \Delta\Phi) \quad (4.4)$$

donde ϕ_0 es una fase inicial arbitraria y $\Delta k_z = k_{zs} - k_{ze}$.

Si la muestra se aproxima a la punta en la dirección z , la señal (4.4) variará periódicamente, con período:

$$\Gamma_z = \lambda / (\cos \gamma + \cos \theta) \cong 611 \text{ nm} \quad (4.5)$$

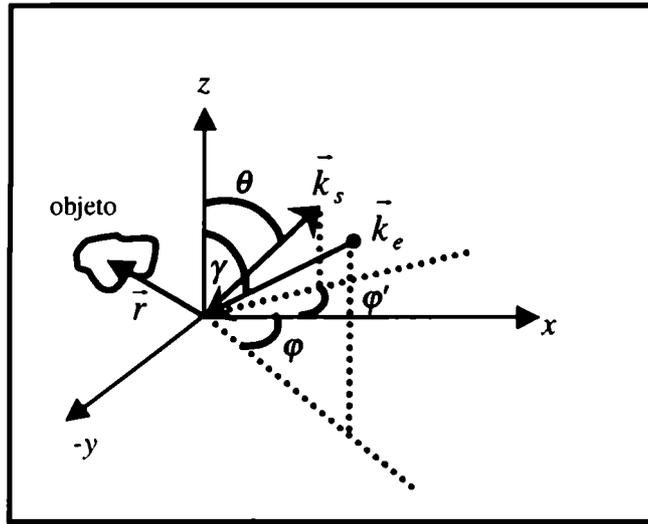


Figura 4.2: Esquema de la dispersión de luz por un objeto dispersor situado en \vec{r} . El vector de onda del haz incidente y de observación es \vec{k}_e y \vec{k}_s respectivamente. El vector de onda incidente forma un ángulo φ con el eje x y γ con el eje z , mientras que el vector de onda de salida forma un ángulo φ' y θ con el eje x y z respectivamente. Para la configuración experimental del FESOM, los valores de los ángulos son $\gamma \cong 60^\circ$, $\theta \cong 70^\circ$, $\varphi - \varphi' \cong 45^\circ$. El plano (x,y) es el plano de la muestra y z la dirección que contiene a la punta.

siendo $\lambda = 514nm$, $\gamma \cong 60^\circ$ y $\theta \cong 70^\circ$. Por lo tanto en las curvas de aproximación aparecerá un patrón de interferencia debido a la señal interferométrica.

Si una vez hecha la aproximación se barre sobre la superficie, el desplazamiento lateral de la muestra respecto de la punta también dará lugar a la aparición de franjas de interferencia sobre el plano (x,y) . El módulo del vector $\Delta\vec{k}_{(x,y)}$ en el plano será:

$$\Delta k_{(x,y)} = k \cdot \sqrt{\sin^2 \gamma + \sin^2 \theta + 2 \sin \gamma \sin \theta \cos(\varphi - \varphi')} \quad (4.6)$$

y por lo tanto el período de las franjas en la dirección $\Delta k_x \mathbf{e}_x + \Delta k_y \mathbf{e}_y$ será:

$$\Gamma_{(x,y)} = \frac{\lambda}{\sqrt{\sin^2 \gamma + \sin^2 \theta + 2 \sin \gamma \sin \theta \cos(\varphi - \varphi')}} \quad (4.7)$$

Para analizar el artefacto interferométrico producido por el movimiento del piezo z durante un barrido, consideremos que el FESOM está relevando una muestra con rugosidad en el eje x como la que se muestra en la figura 4.3a, en el modo de *corriente constante*. La muestra tiene una rugosidad representada por una función periódica de corrugación 10 nm con un período también de 10 nm, y de 1000nm de longitud total. Esta corrugación reproduce aproximadamente la de una muestra de oro fabricada por evaporación como la que se usó en este trabajo. Para este cálculo se supuso que el eje x coincide con la dirección de \vec{k}_s , el vector de onda de salida, y por lo tanto $\Delta k_x = \frac{2\pi}{331} \text{nm}^{-1}$, para los ángulos de valores indicados en la Figura 4.2. En la Figura 4.3b se muestra el cálculo del valor absoluto de la intensidad interferométrica colectada, a partir de la ecuación (4.4). La curva de aproximación en el eje z , sin barrer sobre la superficie, está indicada como *interferencia en z* en la figura 4.3b. Luego del acercamiento, a una distancia punta-muestra de 0.5 nm, se barre sobre la superficie, en el eje x , y se obtiene la curva indicada como *interferencia en x*. Puede verse de la figura que ambas señales son idénticas en amplitud de variación y que la señal en x presenta superpuesta una corrugación de período 10nm debida al movimiento que realiza el piezoeléctrico z a medida que se barre en x . En la figura 4.3c puede verse un detalle de la señal en x . Entre máximo y mínimo de la señal interferométrica total se recorren aproximadamente 80 nm, lo cual significa que para una corrugación de 10nm, como es la de esta muestra, se espera en promedio un corrugación interferométrica de 1/8 de la señal total, pudiéndose llegar a 1/5 en la zona de máxima pendiente y 1/20 en la de mínima.

La señal interferométrica que puede confundirse con la verdadera resolución óptica de este microscopio, está dada por la corrugación superpuesta en la señal de interferencia en x , que proviene de la altísima resolución del microscopio túnel. La modulación de baja frecuencia si bien es un artefacto de medición no tiene correlato con una imagen túnel. En definitiva, para evaluar cuantitativamente el valor del artefacto debido al movimiento del piezoeléctrico z se debe medir la amplitud total de variación de la señal interferométrica A/nm , y asignarle aproximadamente un valor $A/\text{nm} \pm 50\%$, según lo visto de la Figura 4.3c.

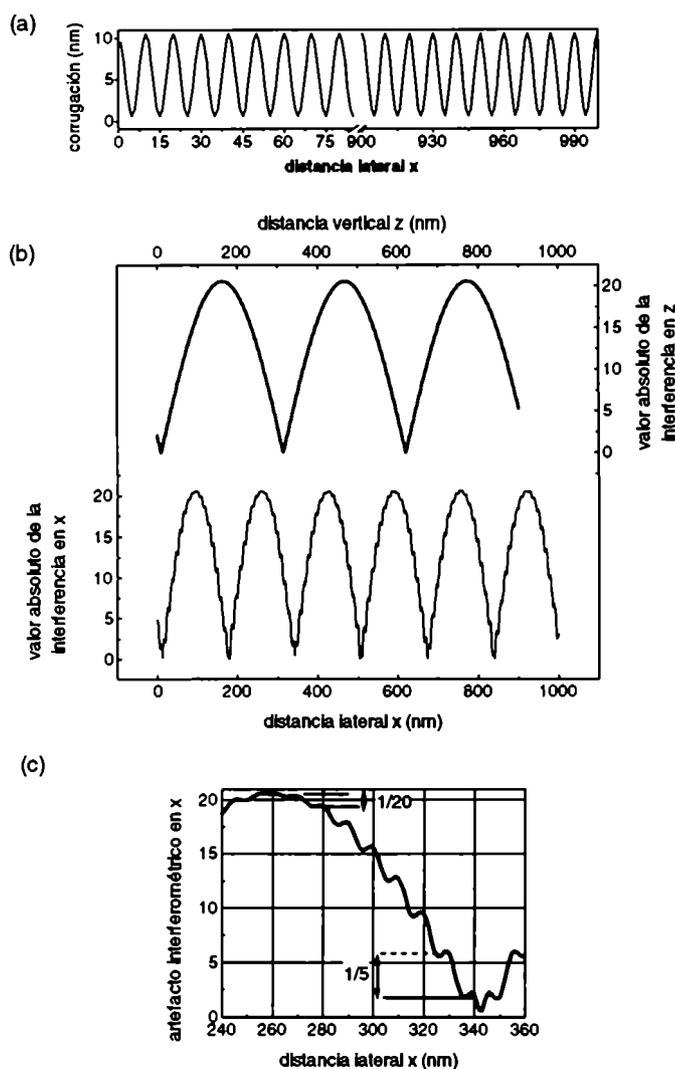


Figura 4.3: Simulación del artefacto interferométrico cuando se barre sobre una superficie de corrugación 10nm en el eje x (a) en modo corriente constante. Se inicia el acercamiento a una distancia-punta muestra de $1\mu\text{m}$. Pueden verse las franjas de interferencia en la curva de aproximación indicada como interferencia en z (b) a medida que la muestra se acerca a la punta, con un período dado por la ec. (4.5). Una vez que se encuentra en zona de tuneo se barre en la dirección x obteniéndose la señal indicada como interferencia en x . La amplitud de variación de ambas señales es la misma con diferente período dependiendo de cuál es el eje elegido para barrer, según ec.(4.7). En (c) se muestra un detalle del barrido en x , donde puede verse que sobre las franjas de interferencia se suma una señal correlacionada con la corrugación que proviene del movimiento del piezoeléctrico z que es un artefacto, y que no es una medida de la resolución óptica.

4.3 Curvas de aproximación

En esta sección se analizará la dependencia de la señal óptica con la distancia punta-muestra, a la que llamaremos *curva de aproximación*. El estudio de este tipo de curvas, tiene como objetivo conocer la sensibilidad vertical (en el eje z) de la señal óptica del FESOM con la distancia, que está íntimamente ligada a la resolución lateral esperada para este microscopio. En un Microscopio Túnel la señal de corriente (del orden de los nA) sólo será apreciable a partir de distancias del orden del nanómetro, ya que la corriente túnel es aproximadamente exponencial con la distancia punta-muestra con una constante de decaimiento del orden de los angstroms (ver Apéndice I). En cambio en el FESOM, la señal interferométrica discutida en la sección 4.2, hace que se detecte señal óptica aún cuando la punta y la muestra se encuentren a distancias de varias longitudes de onda una de la otra. Obviamente, esta no es la señal óptica que se espera que provea una alta resolución óptica a este microscopio ya que tiene una variación lenta con la distancia y no proviene de la dispersión en una región localizada. A medida que se acercan la punta y la muestra es de esperar que el efecto de intensificación del campo eléctrico se haga más apreciable y como se discutió en el Capítulo 3, este efecto será importante a distancias nanométricas, y es de carácter local. Por lo tanto la sensibilidad de la curva de aproximación en estas distancias será la que defina la resolución lateral del FESOM.

4.3.1. Señal óptica a grandes distancias

La curva de aproximación para distancias del orden o mayores que la longitud de onda tendrá la forma descrita por la ecuación (4.4) y la Figura 4.3b, ya que es de esperar que la señal asociada a la intensificación del campo eléctrico de la luz no sea apreciable a esas distancias. En efecto, para una muestra de HOPG y una punta de Ag, se muestra en la Figura 4.4 este tipo de comportamiento.

Como se explicó en la sección 4.1, estas curvas a grandes distancias se obtienen estirando el piezoeléctrico z en toda su extensión ($1\mu\text{m}$), aplicando tensiones continuas, una vez aproximada la punta con un motor de pasos hasta aproximadamente $1\mu\text{m}$ de la muestra. Así, el punto de máximo acercamiento en la figura corresponde a la distancia en que comienza el tuneo de electrones que, dependiendo de los materiales utilizados,

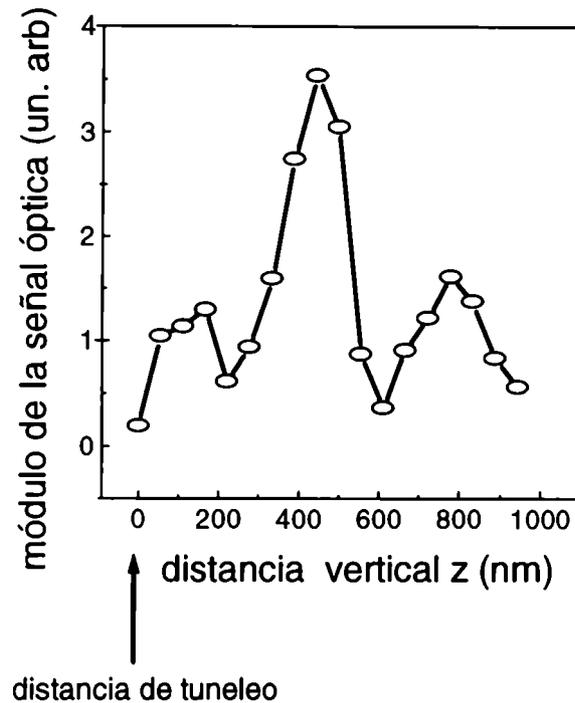


Figura 4.4: Valor absoluto de la señal óptica a grandes distancias medida en el acercamiento entre una punta de Ag y una muestra de HOPG, iluminadas con un láser de $\lambda = 514\text{nm}$. La modulación de la luz es en el orden de media longitud de onda, cientos de nanómetros, y es debida a la interferencia entre la luz dispersada por la punta y la muestra, siguiendo la ec.(4.5) y la simulación de la Figura 4.3b.

y las condiciones ambiente es de alrededor de 1nm . La modulación del piezoeléctrico z se hizo a una frecuencia de 4kHz con una amplitud de $\Delta z \approx 0.1\text{nm}$.

4.3.2. Señal óptica a distancias atómicas

Para variar la distancia punta muestra en el orden de los angstroms se utiliza la electrónica de control del STM. En este rango de distancias comienza el tuneleo de electrones y, por lo tanto, se puede predeterminedir un valor de corriente túnel que corresponde a una dada distancia punta-muestra. Variando el valor de la corriente túnel se logra cambiar la distancia relativa entre ambas. De esta manera se puede obtener la

dependencia de la señal óptica a escalas subnanométricas. La modulación del piezoeléctrico z se hizo a una frecuencia de 4kHz y una amplitud aproximada de $\Delta z \approx 0.1 \text{ nm}$.

En la figura 4.5a se presenta la curva para una muestra de HOPG y una punta de Ag. El inset de la figura corresponde al gráfico logarítmico, donde puede verse que la señal sigue una ley de potencias cercana a $1/d^3$, donde d es la distancia punta muestra. El error en la determinación del exponente proviene principalmente del error en la determinación del cero de distancia relativa punta-muestra. Este gráfico se hizo asignando el valor cero al máximo de conductividad reportada en la literatura (Chen, 1994, pg 191) para estas uniones. Por otra parte el amplificador de corriente del STM satura en un valor no muy alto de corriente túnel (10nA) lo cual no permite un acercamiento mayor a los 0.5nm, indicado en la figura.

La variación rápida con la distancia mostrada en la figura 4.5 no puede ser atribuida a la señal interferométrica descrita por la ecuación (4.4). En cambio, el efecto de intensificación de campo eléctrico puede ser el responsable de que la señal tenga una altísima sensibilidad con la distancia. Sin embargo los modelos existentes en la literatura y discutidos en el capítulo 3, no explican este comportamiento tan sensible con la distancia. En la siguiente sección se propondrá un modelo fenomenológico para explicar estos resultados.

Es de destacar que esta altísima sensibilidad vertical está relacionada con la resolución lateral esperada. En efecto, si la interacción es tan sensible a la distancia punta-muestra, el confinamiento del efecto también debe ser del mismo orden en distancia lateral. En las imágenes presentadas en la sección 4.4 se analizará la resolución lateral.

En la figura 4.5b se muestra la curva de aproximación para una muestra de Au policristalino y una punta de Ag. Si bien los valores absolutos de potencia colectadas son mayores que en el caso del HOPG, existe un fondo continuo mayor debido a que la dispersión de luz proveniente de la muestra es alta por ser una muestra rugosa. Por lo tanto, si bien esta señal óptica varía mucho más rápido que la señal interferométrica, no alcanza a seguir la misma ley de potencias que el HOPG. Esto está diciendo que para este material convendría trabajar a distancias menores que los 0.5 nm permitidos por

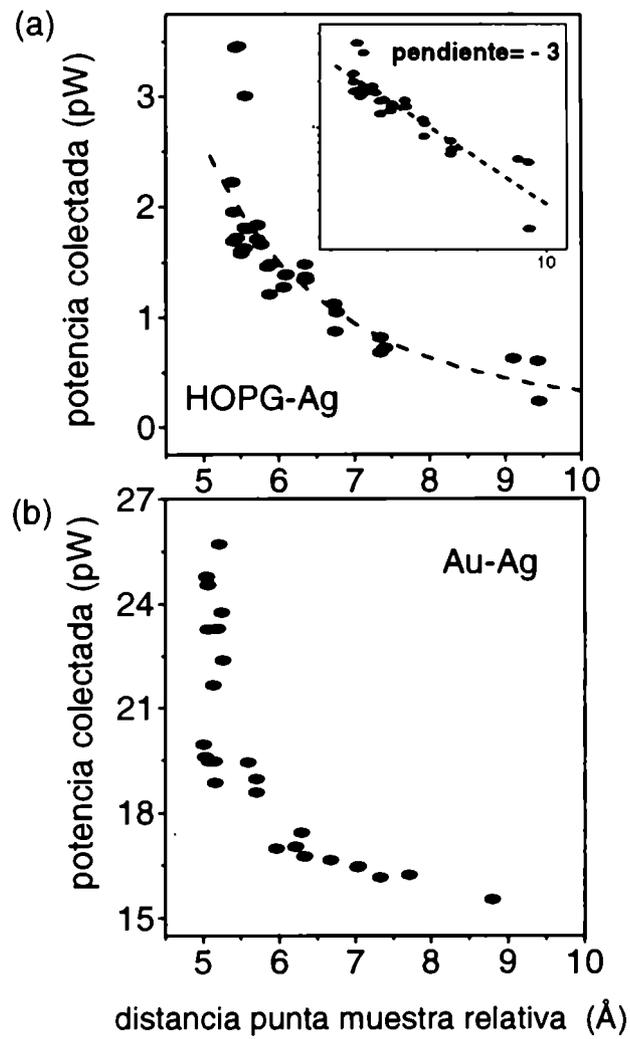


Figura 4.5: Señal óptica colectada a distancias de tuneleo, para (a) la unión HOPG-Ag y (b) Au-Ag. El inset en (a) corresponde al gráfico log-log, ajustado linealmente con una recta de pendiente -3. La señal óptica a estas distancias varía en distancias subnanom

nuestro equipo, o sea en un rango en que la señal puramente óptica sea mucho mayor que la interferométrica.

4.3.3. Modelo fenomenológico

En esta sección propondremos un modelo simple pero que llevará a resultados que cualitativamente pueden explicar las curvas de aproximación medidas y el alto coeficiente de intensificación reportado en el Capítulo 3 (también en las referencias Bragas, 1998 a, b y c).

Vamos a suponer que la punta *aislada* interactúa con la radiación láser de tal manera que se intensifica el campo eléctrico de la luz debido a la excitación de plasmones superficiales, tal como se discutió en el Capítulo 3. La superposición coherente de los plasmones superficiales de todos los números de onda, da lugar a la aparición de un dipolo puntual (en la aproximación de longitud de onda larga) (Zangwill, 1990). Si se piensa un plasmón como una onda de densidad de carga sobre la superficie es de esperar que la superposición de todas las ondas, se pueda describir como un dipolo localizado ya que la superficie del metal debe ser eléctricamente neutra. Siguiendo el razonamiento inverso nosotros proponemos que un plasmón excitado en la superficie se puede describir como una superposición de dipolos localizados. La forma de la superficie de la punta definirá cómo debe ser hecha la superposición, pero lo que vamos a mostrar es que independientemente de la forma particular de la punta, las características principales del modelo permanecen inalteradas. El hecho de independizarse de la forma de la punta no es menor ya que es muy difícil, si no imposible, conocer exactamente la forma final de la punta y más aún cuando se está efectuando un barrido sobre la superficie a unos pocos angstroms de ella.

Consideremos, entonces, que tenemos un dipolo localizado en el ápice de la punta y calculemos cómo cambia el valor de ese dipolo *cuando se le acerca una superficie*. Al tener en cuenta un solo dipolo estamos suponiendo que va a ser éste el que va a dominar la interacción y veremos más adelante, en función de los resultados, que esta suposición es coherente con el modelo. A medida que se acerca la superficie, el dipolo de la punta se va a reflejar en la muestra induciendo un dipolo imagen. A su vez, el dipolo imagen induce un cambio en el dipolo original.

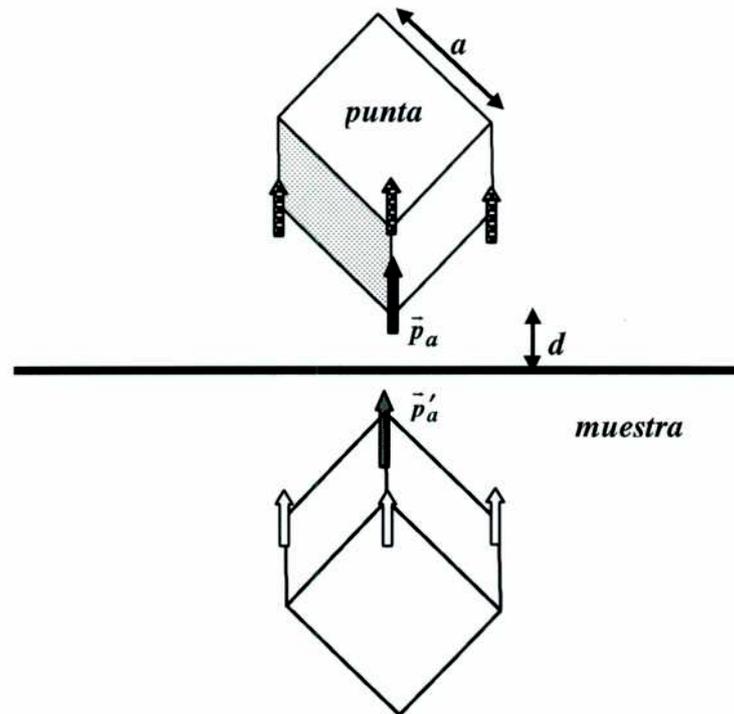


Figura 4.6: La excitación de plasmones en la superficie de la punta de plata se manifiesta como superposición de dipolos en los sitios de la celda unidad de la plata con parámetro de red a . El dipolo localizado en el ápice de la punta \vec{p}_a , se refleja en la muestra, que se encuentra a una distancia d , como un dipolo \vec{p}'_a , que a su vez modificará el campo en el ápice de la punta. Se muestra también la posición de los tres primeros vecinos y sus imágenes.

En la Figura 4.6 se muestra la situación descrita con un dipolo \vec{p}_a en el ápice de la punta y también se muestran sus tres primeros vecinos localizados a un parámetro de red (de Ag) de él. Si sólo se considera el dipolo del ápice entonces se tiene que:

$$\vec{p}_a = \vec{p}_0 + \alpha \vec{E}'(\vec{r}_p) \quad (4.8).$$

donde \vec{p}_0 es el dipolo inicial de la punta aislada que corresponde a la excitación de plasmones por el campo externo, α es la polarizabilidad de la punta en la celda y

$\vec{E}'(\vec{r}_p)$ es el campo creado en la posición del dipolo original, \vec{r}_p , por el dipolo imagen \vec{p}'_a .

El dipolo imagen está localizado en $z=d$ y su magnitud está dada por la reflexión del dipolo original:

$$p'_a = p_a \frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 1} \equiv \kappa p_a \quad (4.9)$$

donde ϵ_m es la constante dieléctrica de la muestra a la frecuencia óptica de excitación del láser.

Suponiendo que p_0 está contenido en la dirección z , la solución autoconsistente de las ecuaciones (4.8) y (4.9) lleva a la expresión:

$$p_z = \frac{p_0}{1 - \frac{\kappa\gamma}{4\left(\frac{d}{a}\right)^3}} \quad (4.10)$$

donde d es la distancia punta muestra, a es el parámetro de red de la Ag (suponiendo una estructura cristalina cúbica para la punta) y

$$\gamma \equiv \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0 a^3} = \frac{3(\epsilon_p - 1)}{4\pi(\epsilon_p + 2)} \quad (4.11)$$

donde el último término es la expresión de Clausius-Mossotti para la polarizabilidad en función de la constante dieléctrica de la punta en volumen ϵ_p . De manera similar es tratada la polarizabilidad en la literatura (ver por ejemplo Xiao, 1997).

Debido a las cortas distancias involucradas, la verdadera respuesta de la constante dieléctrica a frecuencias ópticas difiere del valor de volumen e incluso varía dentro de la celda unidad. Para calcular la verdadera constante dieléctrica podrían considerarse diferentes mecanismos tales como el de capa dipolar, transiciones de estados superficiales o interacciones de los electrones con los plasmones-polaritones de superficie. Nosotros hemos usado los valores de volumen teniendo en cuenta que ni κ ni γ cambian significativamente con el valor de ϵ .

Como puede apreciarse de la ecuación (4.10), p_z presenta un comportamiento resonante como función de la distancia punta-muestra. La distancia a la cual se produce la resonancia está determinada por la parte real de κ y γ mientras que el ancho de la

resonancia lo definen las partes imaginarias. En la Figura 4.7a se presenta la intensificación del dipolo, p_z/p_0 , como función de la distancia, para punta de Ag y muestras de HOPG y Au, a tres diferentes longitudes de onda, usando los valores de las constantes dieléctricas tabuladas en Lide (1992-1993). Como en los experimentos con este microscopio se mide la derivada respecto de z de la intensidad de la señal, esta última se muestra en la Figura 4.7b en un gráfico logarítmico. A distancias mayores que 5 \AA , la pendiente en el gráfico logarítmico es cercana a -3 , consistente con los resultados experimentales presentados en la figura 4.5a. Se puede observar de la figura una resonancia aguda, que se hace más ancha para frecuencias en las cuales la parte imaginaria de la constante dieléctrica es mayor y situada a distancias menores que el parámetro de red. Este último hecho justifica el uso de un solo dipolo en el modelo, ya que la interacción entre dipolos va como $1/r^3$ y por lo tanto la interacción del dipolo del ápice con su imagen será la que domina frente a la contribución de los dipolos vecinos.

Para comprobar la validez de la afirmación anterior, se resolvió un sistema en donde se tienen en cuenta los tres primeros vecinos mostrados en la Figura 4.6. Para este caso se realizó el mismo cálculo que en (4.9) y (4.10), pero considerando todos los dipolos y todas las imágenes. La solución autoconsistente para la interacción de los cuatro dipolos se muestra en la Figura 4.8, superpuesta a la solución para un dipolo. De allí puede apreciarse que la resonancia prácticamente permanece inalterada y que empieza a haber diferencias cuando las distancias son mayores, es decir cuando la distancia entre dipolos es menor que la distancia punta muestra. La imagen que uno se hace de la interacción óptica aquí descrita es muy parecida a la imagen del tuneo en un STM. En este último caso será el átomo de la punta más cercano a la superficie el que contribuya mayormente a la corriente túnel, debido a que la interacción es extremadamente sensible con la distancia, y por lo tanto la contribución de los átomos que están a un parámetro de red del último átomo contribuirán en mucho menor medida (la corriente túnel cambia un orden de magnitud por \AA de variación punta muestra). En el caso óptico, consideramos que tenemos dipolos puntuales localizados en los sitios atómicos y, de la misma manera que en el tuneo, será el dipolo más cercano a la superficie el que contribuya a la emisión de luz desde la unión. Esto significa que la interacción está extremadamente localizada, lo cual va a permitir tener alta una resolución óptica en las imágenes que se presentan en la sección siguiente.

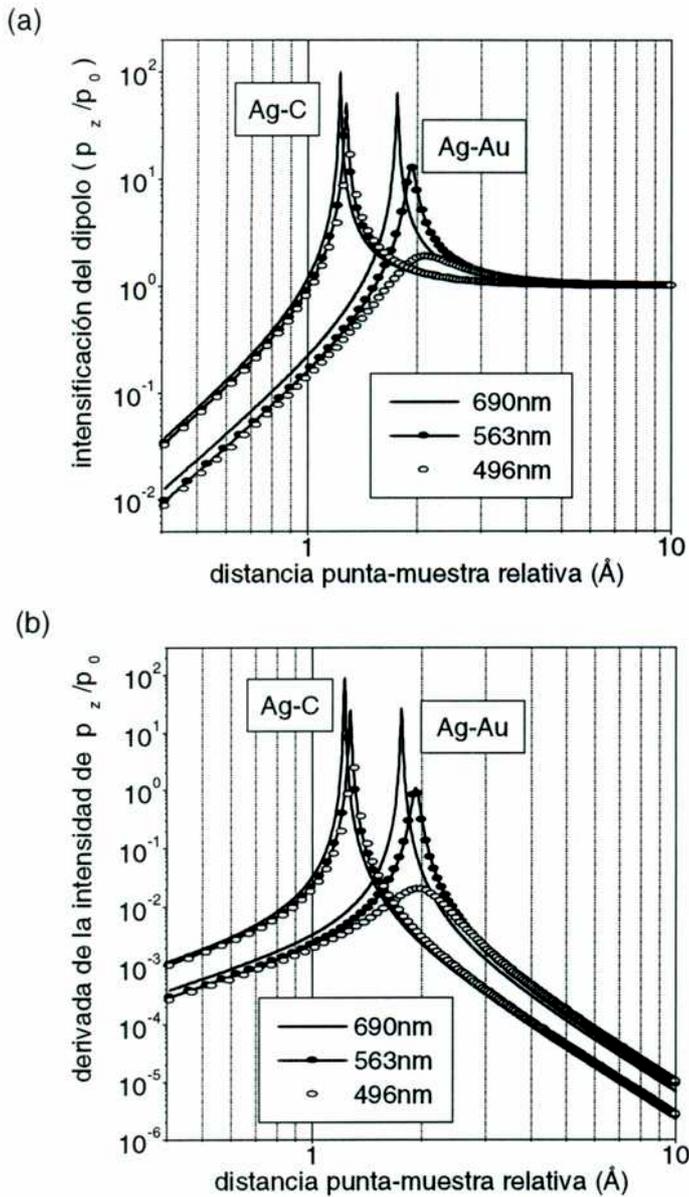


Figura 4.7: Cálculo de la intensificación del dipolo del ápice de la punta en la dirección z , p_z , descrito por la ec. (4.10) en función de la distancia punta-muestra. (a) intensidad, (b) derivada de la intensidad respecto a z . Se muestran los resultados para las uniones C-Ag y Au-Ag, que corresponden a los materiales utilizados en las mediciones presentadas en la Figura 4.5. La pendiente en escala logarítmica en (b) para grandes distancias está entre -3 y -4, consistente con los valores medidos en la Figura 4.5a. Pueden apreciarse resonancias a distancias menores que el parámetro de red $a=4.09 \text{ \AA}$, cuya posición exacta depende de la parte real de la constante dieléctrica de la muestra y cuyo ancho depende de la parte imaginaria.

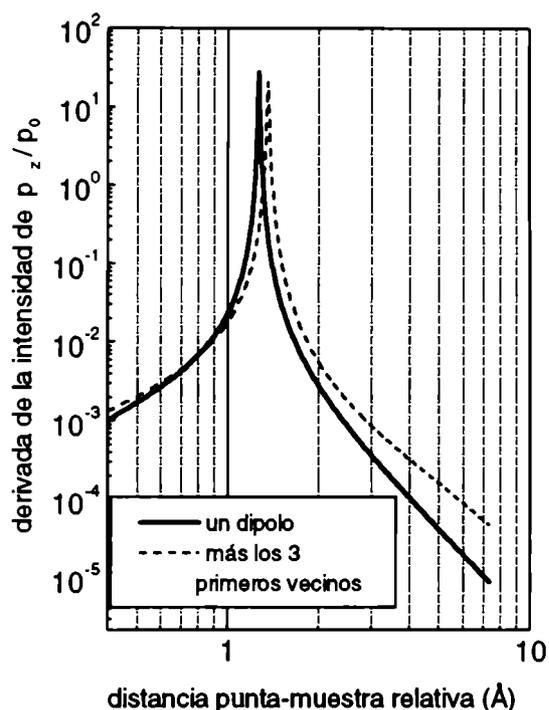


Figura 4.8: Cálculo de la derivada de la intensidad de la señal inducida en el ápice de la punta considerando el dipolo del ápice y los tres primeros vecinos para una unión C-Ag y una longitud de onda de 563nm. Se puede observar que ambas curvas difieren muy poco a cortas distancias y sólo comienzan a separarse a distancias mayores que el parámetro de red.

Este mecanismo resonante encontrado no cambia significativamente si en vez de considerar un metal se tiene una muestra dieléctrica. De hecho para el HOPG la constante dieléctrica en el eje c (perpendicular a la superficie) es $\epsilon=2.28$, que es un valor similar al de un vidrio y muy diferente al del oro. Cuando hay disipación en la muestra o la punta esto redonda en que el ancho de la resonancia es mayor y su magnitud es menor como sucede con el oro a longitudes de onda más cortas (Figura 4.7).

Una aproximación más rigurosa debería tener en cuenta la dispersión que proviene de las transiciones interbanda (Feibelman, 1974) y las perturbaciones debidas al "spill over" de los electrones (Liebsch, 1993; Feibelman, 1993) y aún esas correcciones dependerían de la forma particular de la punta, (de la misma manera que

los escalones atómicos cambian la densidad dipolar en el modelo jellium, Thompson, 1982). Debido a la altísima sensibilidad espacial, el modelo debería tener en cuenta la estructura atómica de la superficie. Aunque existen trabajos en la literatura en los cuales se tiene en cuenta esta periodicidad en lugar de usar un continuo para calcular relaciones de dispersión (Tarriba, 1992; Rubstov, 1995), no se ha dado, a nuestro entender, una descripción completa de la función de onda de plasmones superficiales. De todos modos, se puede decir que en lugar de un continuo de dipolos localizados, una descripción completa debe tener la forma de una superposición de funciones de Bloch de la distribución de dipolos dentro de la celda unidad. En este modelo aproximado en donde hemos reemplazado la solución exacta por una superposición de dipolos localizados, los resultados obtenidos necesariamente presentarán resonancias más agudas que las que se obtendrían con distribuciones más realistas.

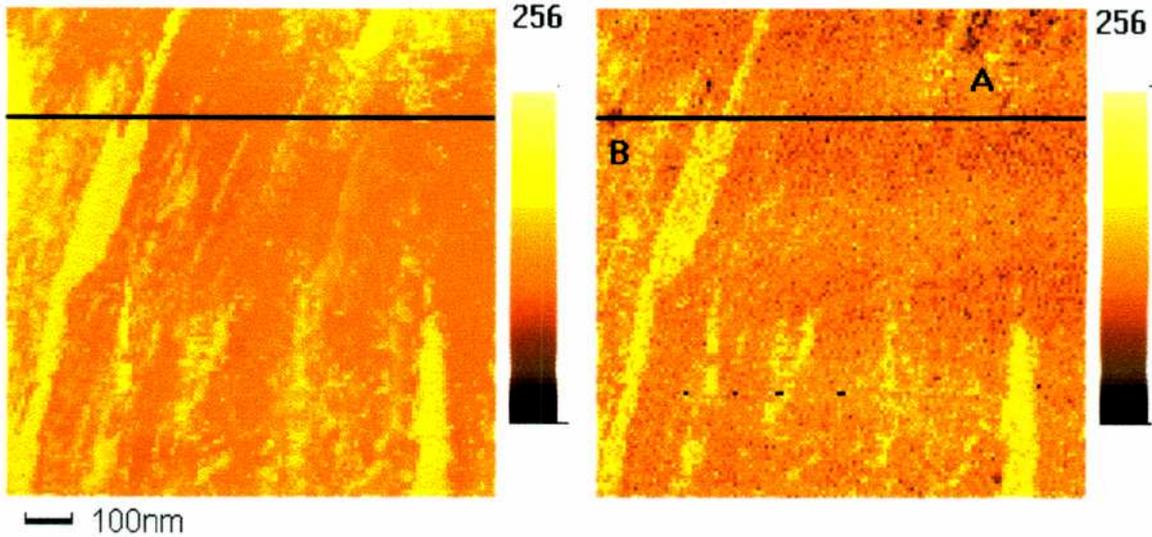
4.4. Imágenes

En esta sección se presentarán las imágenes ópticas de alta resolución obtenidas con el Microscopio Óptico de Barrido por Intensificación de Campo (FESOM). Se presentan los resultados para muestras de grafito y oro, que fueron separados en dos secciones distintas ya que los modos de operación en ambos casos son diferentes. En el caso del grafito, el barrido se hace sin lazo de realimentación lo cual suprime todo artefacto posible debido al movimiento del piezoeléctrico z. En cambio en el caso del oro el lazo de realimentación no puede ser desactivado por la rugosidad de la muestra y es necesario cuantificar los posibles artefactos.

4.4.1 Grafito (HOPG)

En la figura 4.9a se presentan las imágenes de HOPG, relevadas en modo de altura constante, tal cual fue descrito en la sección 4.1. La imagen de la izquierda corresponde a la señal entregada por el STM que en este caso es directamente la corriente túnel. La imagen de la derecha, recogida simultáneamente, es la señal de luz colectada como se explica en la sección 4.1. Las escalas son arbitrarias en ambos casos.

(a)



(b)

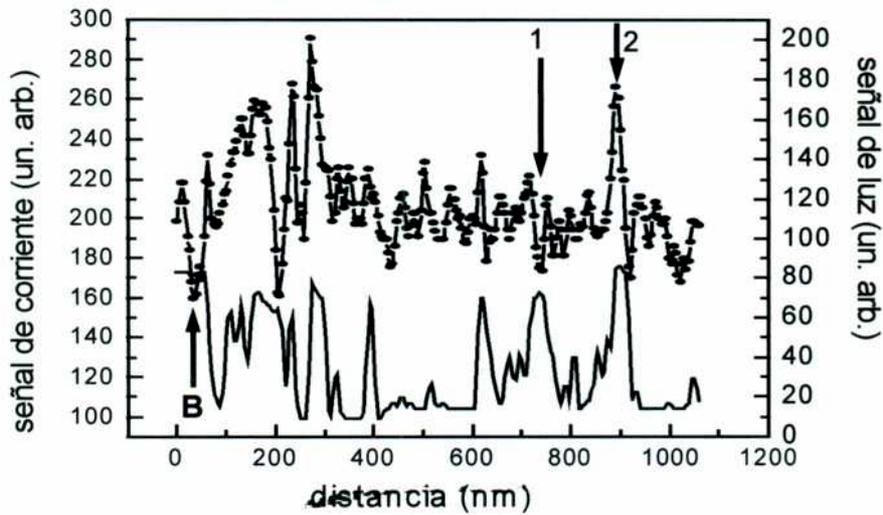


Figura 4.9: (a) Imágenes de HOPG relevadas con el FESOM, en modo altura constante. Izquierda: imagen túnel, derecha: imagen óptica. Se alcanza similar resolución en ambas imágenes. Las zonas marcadas con A y B presentan diferente señal túnel y óptica revelando la presencia de posibles contaminantes. (b) Detalle del perfil marcado con línea negra en (a). La línea llena es la señal túnel mientras que la línea con círculos es la señal óptica. Está marcada la zona indicada como B en (a), así como dos puntos en los que se obtiene contraste inverso (1) e igual contraste (2).

Con este modo de adquisición no se espera ninguna contribución del artefacto interferométrico debido al movimiento del piezoeléctrico z , ya que éste no sigue a la topografía durante el barrido, debido a que el lazo está inactivo. Pueden observarse, en la imagen óptica, las débiles franjas de interferencia debidas al movimiento lateral relativo entre los centros de dispersión de punta y muestra (ver sección 4.2), pero la imagen muestra detalles mucho más intensos que estas franjas originados en la alta sensibilidad vertical de la señal óptica. Los detalles que aparecen brillantes en ambas imágenes pueden ser atribuidas a cambios en la topografía, esto es que ambas señales aumentan debido a que la muestra se acerca. Hay otros detalles, marcados como A y B en la figura 4.9a, para los cuales la señal túnel aparece brillante y la señal óptica oscura. Esto indica que la señal no está asociada sólo a la topografía, y probablemente las diferencias se deban a cierta contaminación superficial. En estos casos la señal óptica es claramente diferente de la señal túnel, aunque el verdadero origen de estas diferencias no puede ser aclarado. En la figura 4.9b se muestra un perfil representativo de estas imágenes. La línea llena corresponde a la señal túnel mientras que la línea con círculos a la señal óptica. Allí está marcado el punto B coincidente con el de la Figura 4.9a, donde el contraste es inverso, y otros dos puntos mostrando igual contraste y contraste inverso. La resolución de esta imagen puede ser estimada en el orden de los 10nm.

4.4.2. Oro policristalino

Las muestras de oro están fabricadas por evaporación y presentan una topografía de pequeñas partículas orientadas al azar de unos 10-20 nm de diámetro. Las imágenes de oro, como ya se dijo, fueron relevadas con el lazo de control del STM activo. Por lo tanto el piezoeléctrico z se mueve produciendo una señal interferométrica como la de la Figura 4.3. En la Figura 4.10 puede verse un barrido sobre esta muestra de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ donde se aprecian claramente las franjas producidas por el barrido lateral. También se muestra la dirección en el plano (x,y) de los vectores de onda incidente y dispersado, así como la dirección de $\Delta\vec{k}$ a lo largo de la cual aparecen las franjas de interferencia. En las imágenes inferiores de la Figura 4.10 las franjas han girado por una rotación de 30° en la dirección del barrido, demostrando que las oscilaciones no se deben a un ruido eléctrico, sino al mencionado efecto interferométrico.

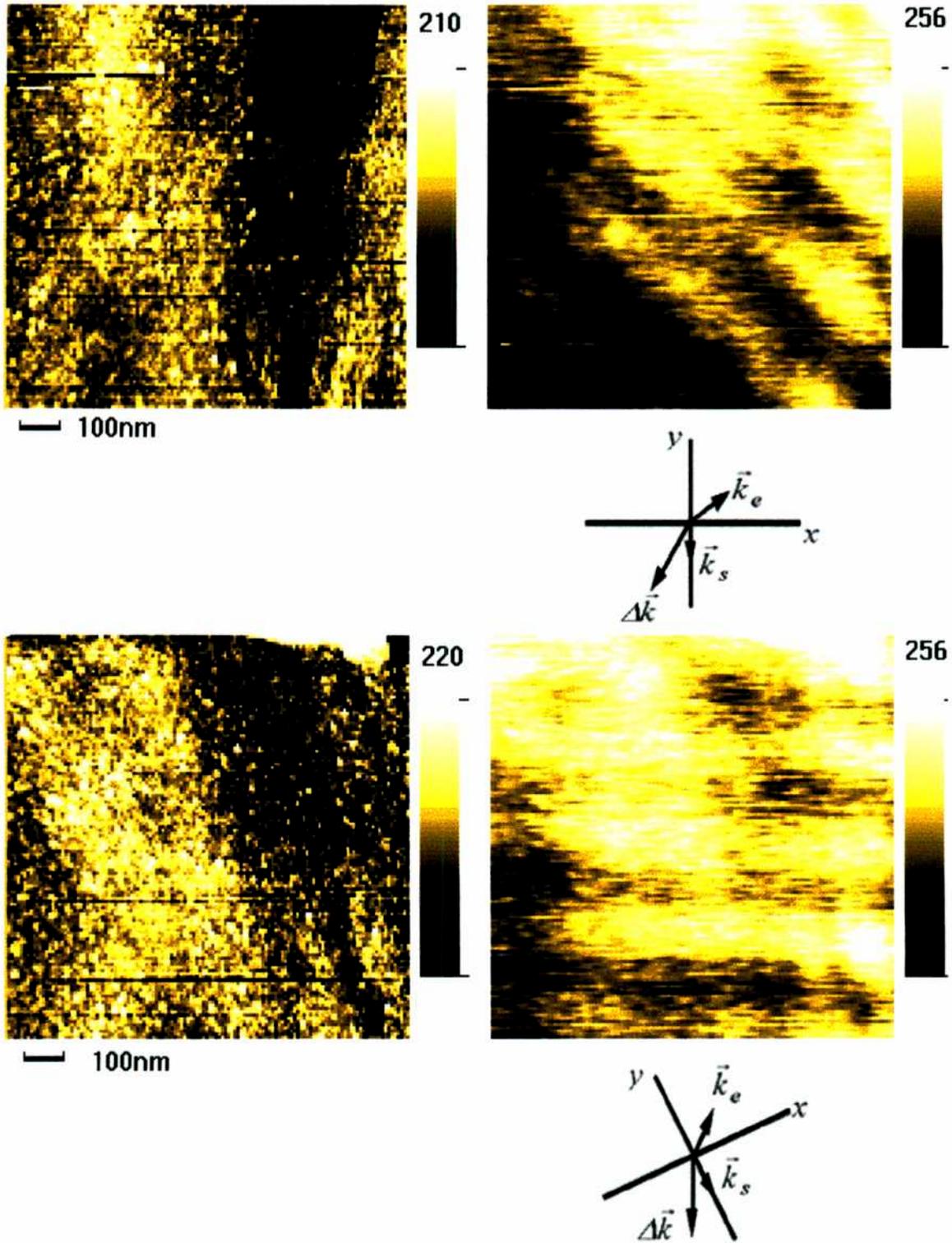


Figura 4.10: Imágenes de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ de oro policristalino relevadas con el FESOM en el modo de corriente constante, es decir con la realimentación por corriente activa. Las imágenes de la izquierda corresponden a la topografía ~~lateral~~ y las de la derecha a la señal óptica. Asimismo se muestran las direcciones de los vectores de onda para la configuración utilizada. Pueden apreciarse las franjas de interferencia debidas al movimiento lateral. Las imágenes inferiores corresponden a un cambio en la dirección del barrido con el correspondiente cambio en la dirección de las franjas.

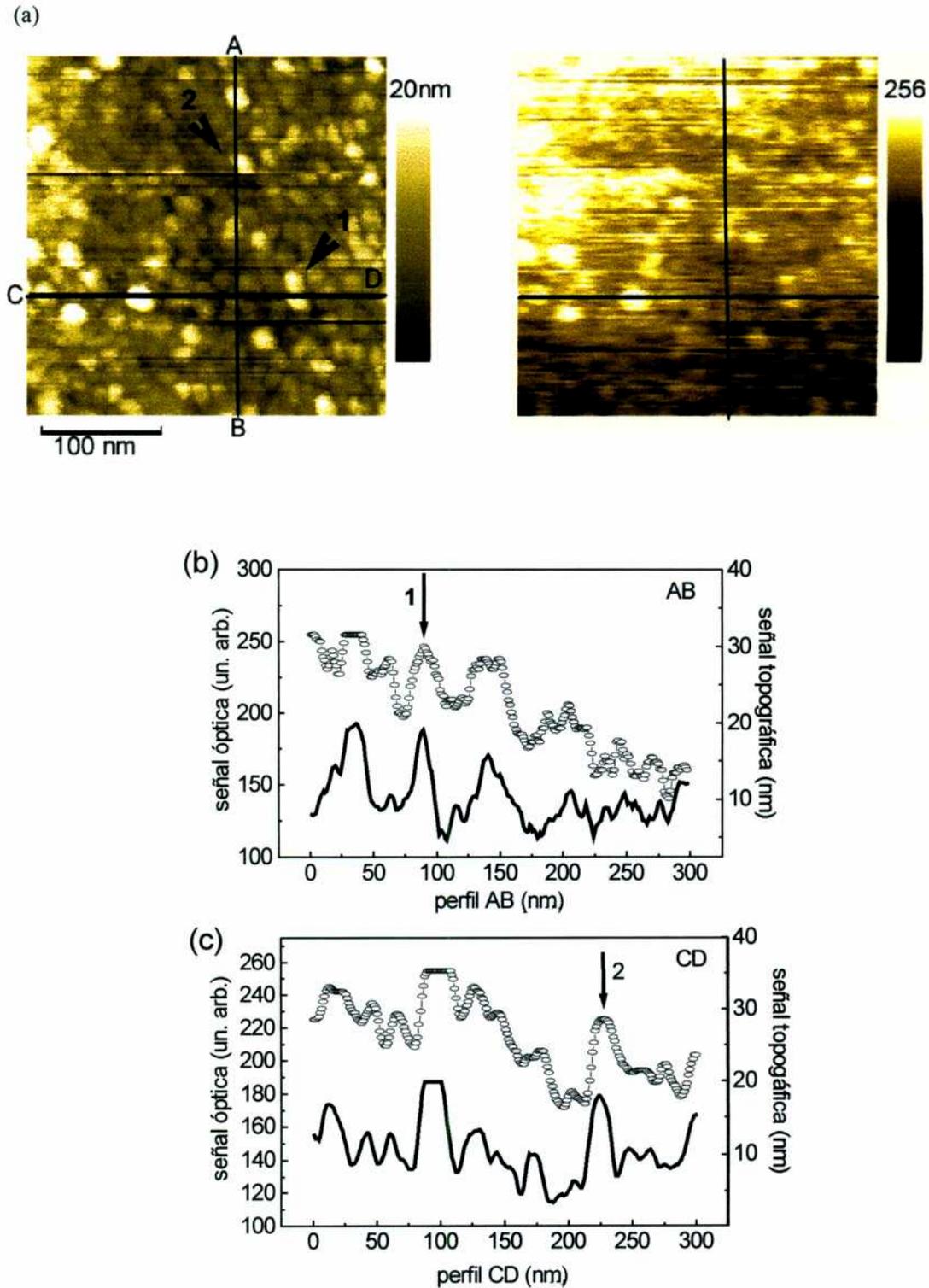


Figura 4.11: (a) Imagen túnel (izquierda) y óptica (derecha) de una muestra de oro policristalino, de $300 \times 300 \text{ nm}$ colectada en modo corriente constante. Puede computarse el valor del artefacto interferométrico midiendo la amplitud total de la señal en la dirección de máxima variación (AB). (b) perfil de AB, en línea llena se presenta la topografía túnel y en círculos la señal óptica. La variación interferométrica es $0.4 \pm 0.2 \text{ UA/nm}$. (c) perfil CD. De (b) y (c), y de la topografía de 1 y 2 se ve que la señal óptica es de alrededor de una orden de magnitud mayor que la medida para el artefacto.

Una estimación de la magnitud del artefacto puede ser evaluada de la figura 4.11. Esta Figura muestra una imagen de $300\text{nm} \times 300\text{nm}$ obtenida sobre la misma muestra que la de la figura 4.10. En esta imagen la dirección de máxima variación total de la señal está en la dirección AB. La figura 4.11b muestra el perfil correspondiente a esa dirección. El largo de ese perfil es de 300nm y la variación total de la señal de 120 UA (unidades arbitrarias), resultando en una modulación de $0.4 \pm 0.2\text{ UA/nm}$ (el error asignado está justificado con la discusión de la sección 4.2). En la misma figura se muestran marcadas dos partículas para ilustrar la comparación entre la señal óptica y la interferométrica. La partícula 1 en la figura 4.11a, también marcada en el perfil 4.11b, tiene una altura de 10nm según se puede ver de la señal de topografía túnel. La señal óptica correspondiente es de 50 UA (5UA/nm), que es de alrededor de un orden de magnitud mayor que la interferométrica. Una situación similar se encuentra si se analiza la partícula 2 en la figura 4.11c. Estos resultados muestran que la señal óptica de las imágenes obtenidas de una muestra rugosa sobrepasa en un orden de magnitud al artefacto.

Una vez probado que el artefacto interferométrico no justifica el contraste óptico obtenido en las imágenes de oro, tomamos una imagen de $150\text{nm} \times 150\text{nm}$, para analizar la resolución lateral alcanzada, que se muestra en la figura 4.12. La frecuencia de barrido para esta imagen fue de 0.6Hz (por línea) y la constante de integración del lockin de 30ms . Estos valores ponen un límite instrumental a la resolución ya que 3 constantes de tiempo del lockin se traducen en una distancia de 8nm . Por lo tanto, existe una limitación instrumental para la resolución en el eje de barrido que coincide con la dirección AB. En las figuras 4.12b y c se muestran dos perfiles sobre la imagen 4.12a, donde la línea llena corresponde a la señal de topografía (en nm) y la línea con círculos a la óptica (unidades arbitrarias). Esencialmente las dos imágenes muestran el mismo tipo de topografía, aunque sin embargo hay ciertos detalles que aparecen en la imagen óptica y que no están presentes en la señal túnel, que justifican su origen óptico. Es en esas regiones en donde se puede evaluar la resolución lateral del FESOM, que según se muestra en el perfil de la Figura 12c, alcanza los 6nm ($\lambda/80$).

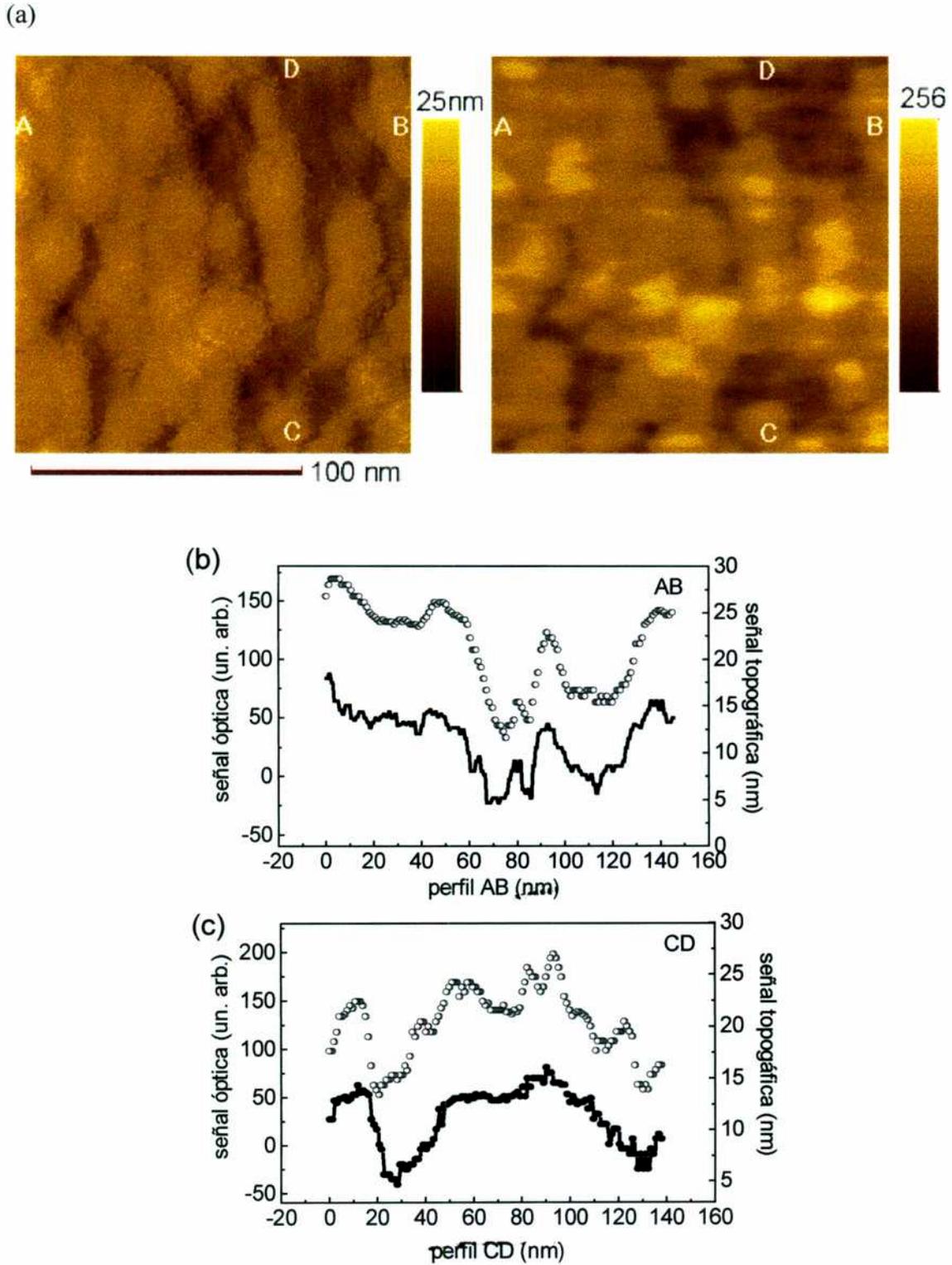


Figura 4.12: (a) Imágenes de oro policristalino de $150 \times 150 \text{ nm}$, colectadas con el FESOM. Izquierda: topografía túnel, en nm . Derecha: señal óptica en un. arb. Puede notarse una altísima resolución en ambas imágenes. (b) perfil AB. Las características de ambos barridos son prácticamente idénticas. (c) perfil CD. Existen algunas diferencias en ambas imágenes y puede evaluarse la resolución óptica en una región donde la señal es puramente óptica (no tiene correlato túnel), siendo ésta del orden de 6 nm .

Capítulo 5

Conclusiones

En esta Tesis se ha desarrollado una nueva técnica de caracterización óptica de superficies con resolución nanométrica. A la mencionada técnica se le ha dado el nombre de *Microscopio Óptico de Barrido por Intensificación de Campo (FESOM)*. El principio de operación de esta *nanoscopia* es la intensificación del campo eléctrico de la luz en las vecindades de una punta metálica, iluminada por un láser, que se acerca a distancias atómicas de una superficie. El campo intensificado actúa como sonda local e intensa, muy localizada, que interactúa con la superficie generando una radiación que contiene información óptica de la superficie sensada, con alta resolución lateral. Se ha demostrado, de las imágenes obtenidas con esta técnica, una resolución mejor que 6nm en muestras metálicas. La técnica podría ser fácilmente extendida a muestras semiconductoras o aislantes, utilizando la señal óptica como señal de realimentación del circuito de control. Dentro de la familia de Microscopios Ópticos de Campo Cercano (SNOMs), este microscopio se encuadra entre los llamados SNOM sin apertura. Con una configuración experimental relativamente sencilla y señales ópticas fácilmente detectables con un fotodiodo, el FESOM, ha logrado demostrar altísima resolución, sólo limitada hasta el momento por problemas instrumentales, tales como la relación entre la velocidad de barrido y el tiempo de integración del amplificador lockin. Según nuestro conocimiento, sólo el microscopio desarrollado en el grupo de Wickramasinghe (Zenhausern, 1994, 1995), ha obtenido mayor resolución óptica (1nm), con una configuración experimental bastante más compleja y utilizando métodos interferométricos.

Para probar la resolución del FESOM se hizo un exhaustivo análisis de los posibles artefactos de medición cuando hay movimiento relativo entre punta y muestra. Si bien se demostró que en la actual configuración es posible obtener señal óptica más de un orden de magnitud mayor que dicho artefacto, una eliminación total del mismo podría lograrse si la realimentación al circuito de control fuera puramente óptica o, en el caso de muestras suficientemente planas, simplemente barriendo a altura constante.

Para determinar el valor de la intensificación del campo eléctrico de la luz se diseñó un experimento con el cual se logró medir la corriente túnel rectificada por efecto de dicha intensificación, en un sistema donde una punta metálica y una muestra también metálica son iluminadas con un láser. Estos experimentos arrojaron un valor muy alto del coeficiente de intensificación del campo eléctrico de alrededor de 1000. Para llevar a cabo estos experimentos se debieron estudiar en detalle los efectos térmicos inducidos en la corriente túnel, proponiendo un modelo realista en tres dimensiones que ajusta en buena medida a los resultados experimentales obtenidos. La medición de corriente rectificada, además de permitir calcular el valor del coeficiente de intensificación, demuestra que el tuneo de electrones es suficientemente rápido como para responder a las frecuencias ópticas.

Los antecedentes teóricos en el tema de intensificación predicen valores mucho menores que los obtenidos aquí en forma experimental. Las curvas obtenidas de señal óptica en función de la distancia punta-muestra muestran que dicha señal varía en distancias atómicas. Asimismo la alta resolución de las imágenes ópticas obtenidas hablan de un gran confinamiento del efecto que proviene de la altísima sensibilidad de la señal óptica con la distancia punta muestra cuando éstas son subnanométricas. Por lo tanto hemos propuesto un modelo fenomenológico que explica los resultados obtenidos y predice resonancias a distancias punta muestra muy cortas. El modelo se basa en la suposición de que existen dipolos localizados en la punta debido a la excitación del láser, y que hay uno que se ubica más cerca de la muestra y que es el que domina en la interacción óptica.

Los resultados de esta Tesis abren también la posibilidad de estudiar efectos ópticos no lineales de superficie ya que con esta configuración experimental se consiguen altos campos eléctricos muy localizados, que hacen favorable la generación de efectos no lineales con alta resolución espacial.

Apéndice I

Microscopio de Efecto Túnel. STM.

En este Apéndice se describirán brevemente los aspectos fundamentales de la microscopía túnel, con el solo objeto de enmarcar el trabajo realizado en esta Tesis. Para una discusión exhaustiva y completa pueden consultarse una amplia variedad de libros, entre los que se encuentran Chen (1993) y Wiesendanger (1994), entre otros.

1.1. Funcionamiento del STM

El Microscopio de Efecto Túnel (STM), que fue desarrollado por Binnig y Rohrer en el año 1982, consiste básicamente de una sonda metálica en forma de punta que se acerca a algunos pocos angstroms de una superficie conductora. En esas condiciones, las funciones de onda de los electrones de la punta y de la muestra se solapan dando lugar al fenómeno cuántico del *tuneleo de electrones*. Aplicando una pequeña tensión entre punta y muestra se consigue que fluya una corriente en un sentido determinado, *llamada corriente túnel*, cuyo rango de valores va desde los picoamperes hasta el microampere . Esta situación se muestra esquemáticamente en la Figura I.1.

La corriente túnel es amplificada y convertida en tensión, y su amplitud es comparada con un valor predeterminado. El acercamiento entre punta y muestra se realiza generalmente con un motor de pasos y se detiene cuando la corriente túnel alcanza el valor predeterminado, que equivale a una cierta distancia entre punta y muestra. La muestra (o la punta) están manejadas por un actuador piezoeléctrico que puede moverse en la dirección perpendicular a la superficie, generalmente llamada z , y en el plano de la superficie, (x,y) . Como toda técnica de barrido, las imágenes se obtienen moviendo la sonda sobre la superficie y recogiendo la señal punto a punto sobre ella. A medida que la sonda va recorriendo la muestra, las diferencias topográficas y espectroscópicas se detectan como

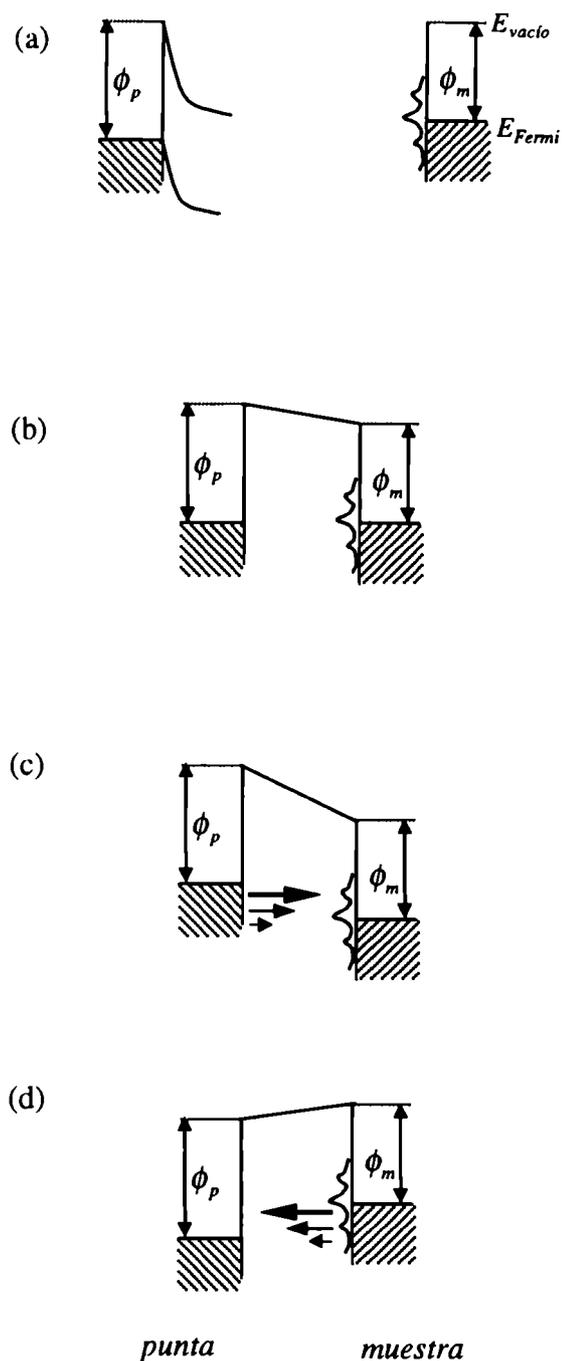


Figura I.1: Diagrama esquemático de los niveles energía para la punta y la muestra en un STM ϕ_m y ϕ_p son las funciones trabajo de la muestra y la punta respectivamente. (a) punta y muestra aisladas, (b) la punta se acerca a la muestra, ambas quedan en equilibrio separadas por un pequeño gap de vacío, (c) se aplica una tensión entre los electrodos y los electrones tunelean de punta a muestra, (d) se aplica una tensión con polaridad inversa. En nuestro STM la muestra se encuentra a tierra y las tensiones se aplican sobre la punta. De esta manera (c) corresponde a voltajes negativos y (d) positivos.

cambios en la corriente túnel. Este modo de operación del STM es llamado de *altura constante* y se muestra esquemáticamente en la Figura I.2a. La información topográfica, es decir de variación de distancia punta-muestra, y electrónica, a través de la densidad de estados electrónicos locales de punta y muestra, están contenidas en la corriente túnel. La dependencia exacta de la corriente con estas magnitudes no es trivial de predecir, pero , como veremos brevemente en la Sección I.2, es aproximadamente exponencial con la distancia punta-muestra y lineal con la densidad de estados. La mencionada dependencia exponencial con la distancia, cuya constante de decaimiento β es del orden de 2Å^{-1} , es la que provee una altísima resolución lateral a este microscopio y por otro lado permite la estabilización de la corriente, ya que una variación de 1Å en la distancia punta-muestra equivale a alrededor de un orden de magnitud de variación en la corriente.

Cuando la muestra tiene una rugosidad apreciable, mayor que la distancia punta-muestra, que suele ser menor al nanometro, el modo de altura constante llevaría a que la punta choque contra la muestra. Para estos casos se utiliza el modo de *corriente constante* que se muestra esquemáticamente en la Figura I.2b. En este modo de operación, la corriente túnel predeterminada inicialmente se mantiene constante a lo largo del barrido. Esto se consigue con un lazo de realimentación que envía la señal error, producto de la comparación entre la corriente predeterminada y el valor de corriente medida, al piezoeléctrico z para que corrija su posición. En este caso la imagen se construye con la señal enviada por el lazo al piezoeléctrico z.

1.2. Ideas básicas sobre tuneleo

Si bien el principio de operación del STM parece simple a primera vista, la interpretación de los contornos $I(x,y)$ o $z(x,y)$, obtenidos en un barrido sobre la muestra suele no ser trivial. A los contornos obtenidos en modo corriente constante se les suele llamar *imagen topográfica* de la muestra, pero en general no es sólo el arreglo de los átomos en la superficie de la muestra el que determina la señal $z(x,y)$. Para interpretar

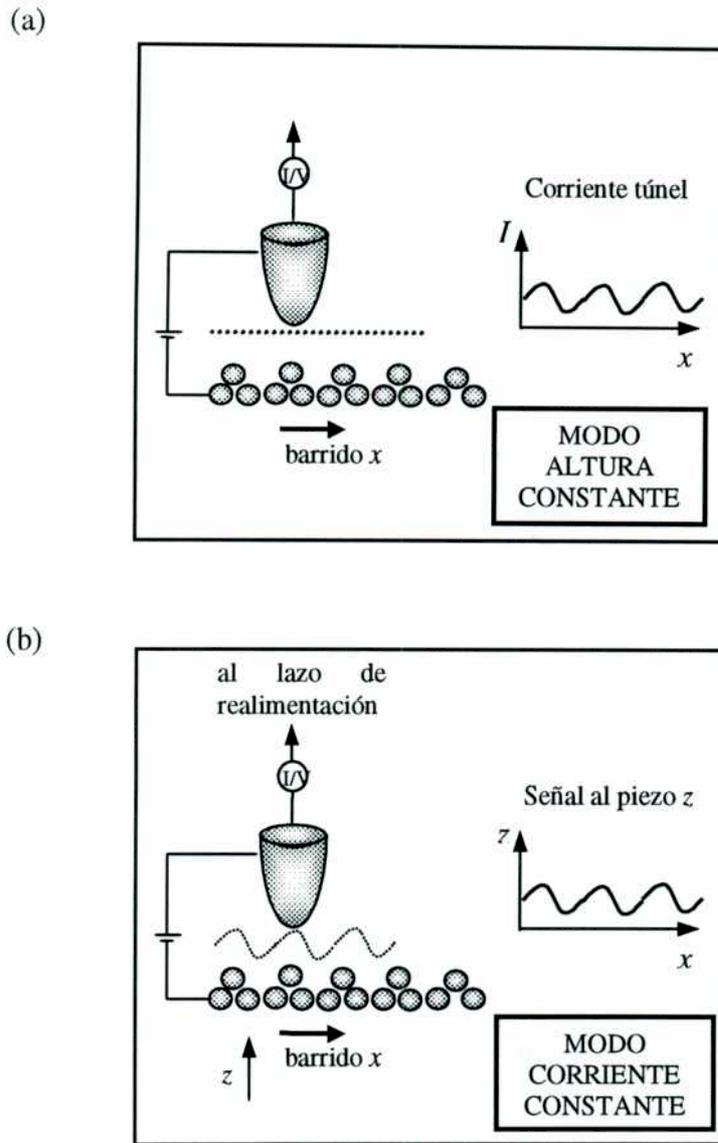


Figura I.2: Modos de operación del STM. (a) altura constante. Al efectuar el barrido en la dirección x , se detectan cambios en la corriente túnel que están relacionados con la topografía y las propiedades electrónicas de la unión. La imagen se construye a partir de la señal de corriente. (b) corriente constante. Un lazo de realimentación mantiene constante la corriente túnel en un valor predeterminado enviando la señal error al piezoeléctrico z para que corrija su posición. La imagen se construye con la señal enviada por el lazo al piezo z .

correctamente las imágenes obtenidas, se deben evaluar las contribuciones de las propiedades electrónicas de punta y muestra a la corriente túnel.

Los métodos más extensamente utilizados para evaluar la corriente túnel utilizan la llamada aproximación de Bardeen (1960), que se muestra esquemáticamente en la Figura I.3. En lugar de resolver la ecuación de Schrödinger del sistema completo punta-muestra, se consideran a ambas primero como dos subsistemas separados. Los estados electrónicos de los dos subsistemas se obtienen resolviendo las ecuaciones de Schrödinger independientes del tiempo y la transferencia de electrones de un lado al otro se calcula usando teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Como resultado Bardeen muestra que la amplitud de transferencia de electrones, o *matriz de tuneleo* M , está determinada por el solapamiento de las funciones de onda de ambos subsistemas, evaluado en una cierta superficie de separación ubicada entre ambos. Es decir que el elemento de matriz de M se escribe como una integral de superficie sobre una superficie de separación (arbitraria) contenida enteramente en la barrera entre la punta y la muestra, $z=z_0$:

$$M_{\chi\psi} = \frac{\hbar}{2m} \int_{z=z_0} \left(\chi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} - \psi \frac{\partial \chi^*}{\partial z} \right) dS \quad (I.1)$$

donde ψ y χ son las funciones de onda de la muestra y la punta respectivamente. La tasa de transferencia de electrones está determinada por la regla de oro de Fermi. Es decir que la probabilidad $w_{\chi\psi}$ que un electrón en el estado ψ con energía E_ψ tunelee al estado χ con energía E_χ obedece la ecuación:

$$w_{\chi\psi} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_\psi - E_\chi) \quad (I.2)$$

La función δ está diciendo que sólo los estados con idéntica energía en ambos electrodos pueden tunelear entre sí. La corriente túnel, dentro de esta aproximación, se obtiene sumando las contribuciones de todos los estados. A una temperatura finita los electrones responden a la distribución de Fermi, $f(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/kT]\}^{-1}$. Si se aplica un voltaje V entre los electrodos, la corriente túnel es:

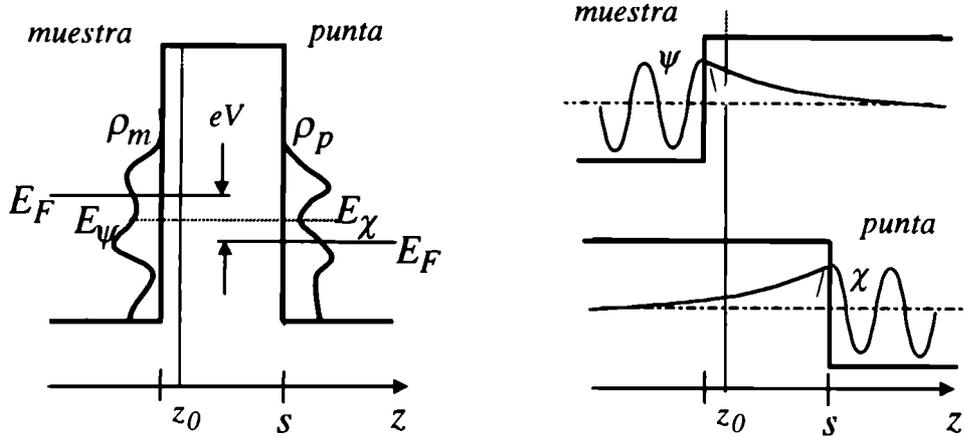


Figura I.3: En la aproximación del Hamiltoniano de transferencia, el sistema completo de punta y muestra (izquierda) se resuelve calculando las funciones de onda de dos subsistemas libres (derecha) y evaluando la corriente túnel a través el solapamiento, usando la regla de oro de Fermi.

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \rho_m(E_F - eV + \epsilon) \rho_p(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad (I.3)$$

donde ρ_m es la densidad de estados de la muestra y ρ_p la densidad de estados de la punta.

Si se considera kT pequeño, entonces la función de Fermi será la función escalón y la corriente túnel será:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_m(E_F - eV + \epsilon) \rho_p(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad (I.4)$$

Para calcular el elemento de matriz de M contenido en la ec. (I.4) se deben conocer explícitamente las funciones de onda de la punta y la muestra según se puede ver de la ec.(I.1). Generalmente la estructura atómica de la punta no se conoce exactamente y se

debe suponer una determinada función de onda para poder calcular I . Numerosos autores consideran el modelo más simple posible que es considerar una función de onda de tipo s , es decir con simetría esférica, para modelar los estados de la punta. Si bien son muchas las predicciones hechas bajo esta aproximación, una descripción más adecuada debería tener en cuenta las contribuciones de los otros orbitales, tipo p , d , híbridos, etc (Chen, 1993). Tersoff y Hamann (1983, 1985) aplicaron por primera vez la aproximación del Hamiltoniano de transferencia y, suponiendo un orbital s para la punta, y potenciales aplicados pequeños, llegaron a la siguiente expresión para la matriz M :

$$M \propto \psi(\vec{r}_0) \quad (\text{I.5})$$

Es decir que M es proporcional a la función de onda de la muestra evaluada en \vec{r}_0 , la posición del centro de la punta (esférica). Como la función de onda de la muestra decae exponencialmente con la distancia en la forma $\psi(\vec{r}) \propto \exp(-\kappa z)$, con $\kappa = \sqrt{2m\phi_{ef}}/\hbar$, donde ϕ_{ef} es la altura efectiva de la barrera. Entonces la corriente túnel resulta:

$$I \propto \exp(-2\kappa s) \quad (\text{I.6})$$

donde s es la distancia de separación entre punta y muestra. En unidades convenientes el parámetro κ es:

$$\kappa = 0.51 \sqrt{\phi_{ef} \text{ (eV)}} \text{ \AA}^{-1} \quad (\text{I.7})$$

Para valores típicos de la función trabajo de los materiales utilizados en el STM, o sea $\phi \approx 4 \text{ eV}$ y suponiendo que la barrera efectiva es aproximadamente igual a la función trabajo de los materiales, la constante $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Entonces, de acuerdo a la ecuación (I.7) la corriente túnel decae alrededor de $e^2 \approx 7.4$ veces por \AA .

1.3. Espectroscopía túnel. Curvas I - V

Además de la dependencia con la distancia y la altura de la barrera efectiva de la corriente túnel expresada en la ec.(I.6), existe una dependencia de I con el voltaje aplicado V entre punta muestra, que debe ser extraída de la ec.(I.4). Para el tuneo entre metales, en el límite de bajos potenciales aplicados (algunos cientos de milivolts), la corriente túnel es

lineal con el voltaje. Pero para potenciales mayores, esa dependencia con el voltaje aplicado no exhibe un comportamiento óhmico, sino que depende críticamente del voltaje aplicado. Estudiando en detalle este comportamiento se puede extraer información espectroscópica, que ,combinada con la altísima resolución espacial del STM, que puede llegar a ser atómica, constituye probablemente la característica más poderosa del instrumento.

En la aproximación de Tersoff y Hamann (I.5) y para pequeños voltajes aplicados, la ec. (I.4) queda:

$$I \propto V \rho_p (E_F) \rho_m (E_F , \vec{r}_0) \exp(2\kappa R) \quad (I.8)$$

donde \vec{r}_0 y R son la posición del centro y el radio de la punta respectivamente. O sea que la corriente túnel resulta lineal con el voltaje y pesada por la densidad de estados electrónicos de la unión. Por ejemplo, si la unión es doblemente metálica la curva I - V será lineal y si uno de los electrodos presenta un gap de energía en la densidad de estados, la curva I - V mostrará un umbral a partir del cual la corriente sube linealmente.

Ahora considerando un voltaje finito que contribuye en la suma de estados de la integral (I.4), éste producirá una distorsión de las funciones de onda de la punta y la muestra así como la modificación de sus autovalores de energía . El cálculo de estas magnitudes distorsionadas por el voltaje aplicado es un problema de difícil resolución. Sin embargo, como primera aproximación, usualmente se utilizan las funciones de onda y los autovalores de energía de voltaje cero. Entonces, el efecto de aplicar un voltaje finito entra solamente en un corrimiento en una cantidad eV en la energía del sistema no distorsionado. Entonces, bajo esta aproximación, un resultado generalizado al tratamiento de Tersoff y Hamann es:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_p (E_F - eV + \varepsilon) \rho_m (E_F + \varepsilon , \vec{r}_0) d\varepsilon \quad (I.9)$$

En una aproximación tipo WKB para la densidad de estados (Wiesendanger, 1994)se tiene:

$$\rho_m(E_F + \varepsilon, \vec{r}_0) \propto \rho_m(E_F + \varepsilon) \exp \left\{ -2(s+R) \left[\frac{2m}{\hbar} \left(\frac{\phi_m + \phi_p}{2} + \frac{eV}{2} - (E_F + \varepsilon) \right) \right]^{1/2} \right\}$$

$$\equiv \rho_m(E_F + \varepsilon) T(E_F + \varepsilon, eV) \quad (\text{I.10})$$

siendo T un coeficiente de transmisión dependiente del voltaje aplicado. En este contexto la corriente túnel queda:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_p(E_F - eV + \varepsilon) \rho_m(E_F + \varepsilon) T(E_F + \varepsilon, eV) d\varepsilon \quad (\text{I.11})$$

Como se muestra en la Figura I.1c, para voltajes de punta negativos, la corriente túnel neta proviene del tuneo de electrones desde estados ocupados de la punta hacia estados desocupados de la muestra. Entonces, variando el valor del voltaje aplicado se seleccionan los estados electrónicos que contribuyen a la corriente túnel y, en principio, se mide la densidad local de estados. Entonces, en primera aproximación, la derivada primera $\partial I / \partial V$ como función del voltaje V , refleja la densidad local de estados. Sin embargo se debe considerar también la dependencia del coeficiente de transmisión T con el voltaje. Debido a que los electrones en los estados de mayor energía ven una barrera efectiva más baja, la corriente túnel proviene en mayor medida de los estados cerca del nivel de Fermi. Como consecuencia de que la corriente está dominada por los estados cerca del nivel de Fermi, el tuneo de electrones desde la punta hacia la muestra sensa mayormente los estados desocupados de la muestra con muy baja influencia de la estructura electrónica de la punta. Inversamente, si los electrones tunean de la muestra hacia la punta, la influencia de la estructura electrónica de la punta es mucho mayor.

Para obtener las curvas corriente-tensión en el STM a una distancia punta-muestra constante, se aplica una rampa de tensión alterna entre ambos electrodos. Estas rampas de tensión se aplican con el lazo de realimentación desconectado, de manera de conseguir que el piezoeléctrico z no responda a las variaciones de corriente y asegurar así que la distancia se mantenga constante. Si bien es deseable que la velocidad de las rampas sea alta para prevenir posibles choques entre punta y muestra debido a que el lazo está desconectado, sólo es posible utilizar frecuencias del orden del Hz, ya que las capacidades parásitas del cabezal proveen corrientes comparables a la corriente túnel para frecuencias mayores.

Midiendo, entonces, la corriente túnel como función del voltaje se pueden obtener curvas I - V como las que se muestran en el Capítulo 3.

Cabe destacar, en relación al trabajo desarrollado en esta Tesis, dos puntos esenciales. Primero, las curvas I - V son *no-lineales*, aún trabajando con punta y muestra metálicas. Para metales, la no linealidad comienza a hacerse evidente para tensiones finitas, según se ve de ec.(I.11). El valor de tensión para el cual la no linealidad es apreciable está relacionado con el valor que toma la barrera efectiva en la unión. Si se trabaja en ultraalto vacío y a distancia punta-muestra no muy chica, esa cantidad no es muy diferente del promedio de las funciones trabajo. Pero si se trabaja en condiciones ambiente, como es nuestro caso, la barrera efectiva baja en una magnitud dependiente de las condiciones particulares de contaminación y humedad ambiente, entre otros factores. Es por esto que normalmente puede verse que las curvas I - V tomadas en condiciones ambiente, como las que se presentan en el Capítulo 3, comienzan a ser no lineales, desde unos pocos cientos de milivolts. Este hecho favorece los efectos de rectificación de la corriente túnel por efecto de la luz, cuando la unión se ilumina con un láser. En efecto, como se discute en la Sección 3.2.1, es la no linealidad de la corriente túnel en función del voltaje la que hace posible detectar el voltaje inducido por luz en la unión.

El segundo punto para destacar es que las curvas I - V pueden ser *asimétricas*, porque como se discutió en esta Sección, los estados electrónicos de punta y muestra que se testean tienen diferente influencia para una polaridad y otra. Es de destacar que cualesquiera sean las condiciones particulares de la unión, el hecho de medir la curva I - V simultáneamente con la respuesta de la unión a la luz I_f - V , asegura una correcta interpretación de los resultados.

Apéndice II

Cálculo de la dilatación térmica de un material cuando se ilumina con un haz de luz Gaussiano modulado en amplitud.

En este Apéndice presentaremos el cálculo de la dilatación térmica producida en la muestra cuando es iluminada por un haz monocromático gaussiano, que está modulado en amplitud. El modelo considera que el haz incide perpendicularmente a la muestra con un perfil de intensidades como el que muestra la Figura II.1.

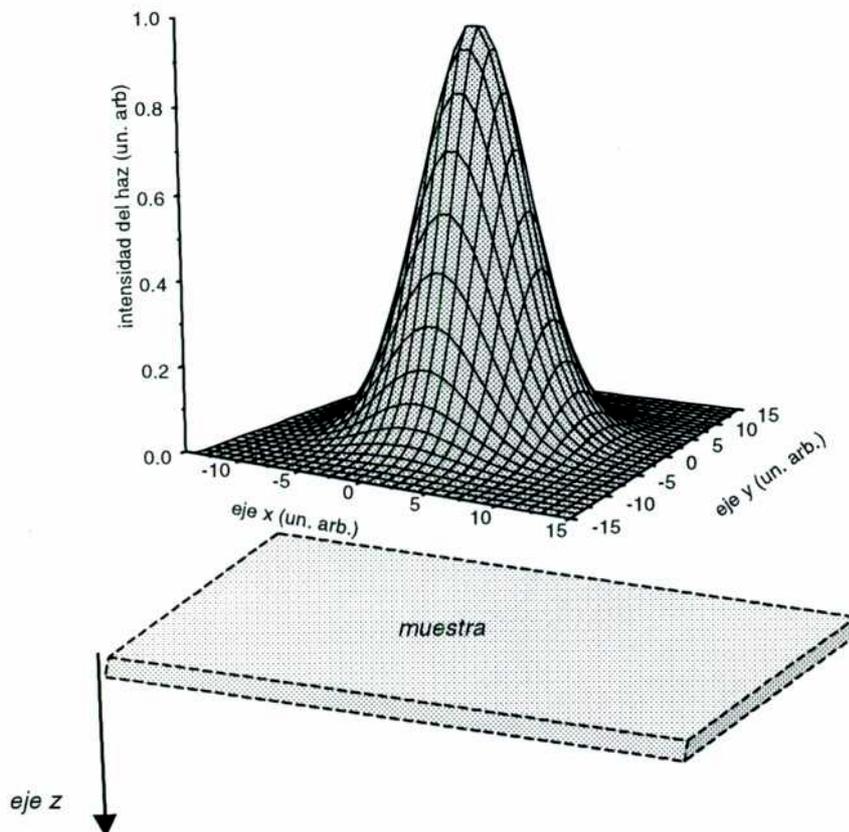


Figura II.1: Perfil de intensidades de un haz gaussiano que incide perpendicularmente a la muestra. Las coordenadas cartesianas de posición son (x, y, z) , creciendo las z positivas hacia el interior de la muestra.

a) *Perfil de Temperaturas*

El campo de temperaturas en la muestra se obtiene resolviendo la ecuación del calor en tres dimensiones:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t}(\vec{r}, t) - K \nabla^2 T(\vec{r}, t) = P \quad (\text{II.1})$$

donde ρ es la densidad del material, C su capacidad calorífica, T la temperatura, t el tiempo, $\vec{r} = (x, y, z)$ las coordenadas definidas en la Figura II.1, K la conductividad térmica, y P la potencia entregada por unidad de volumen, siendo en este caso:

$$P = (1 - R) P \frac{\alpha}{\pi \sigma^2} e^{-\alpha z} e^{-\frac{(x^2 + y^2)}{2\sigma^2}} (1 + e^{i\omega t}) \quad (\text{II.2})$$

donde R es la reflectividad del material, P la potencia media del haz, α la inversa de la distancia de penetración de la radiación, σ el ancho de la gaussiana y ω la frecuencia de modulación del haz. Por lo tanto si llamamos:

$$A \equiv \frac{(1 - R) P \alpha}{\rho C \pi \sigma^2} \quad (\text{II.3})$$

y siendo la definición de difusividad del material:

$$D = \frac{K}{\rho C} \quad (\text{II.4})$$

queda para la ec. (II.1):

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t}(\vec{r}, t) - D \nabla^2 T(\vec{r}, t) = A e^{-\alpha z} e^{-\frac{(x^2 + y^2)}{2\sigma^2}} (1 + e^{i\alpha x})} \quad (\text{II.5})$$

que es la ecuación diferencial que hay que resolver para encontrar el perfil de temperaturas en la muestra y luego calcular la dilatación buscada. Cabe destacar que la difusividad del material D , definida en (II.4), puede tomar diferentes valores en las distintas direcciones, como es el caso del grafito para el cual la difusividad radial D_r es diferente de la difusividad en la dirección z D_z . Por lo tanto, para mayor generalidad usaremos D_z o D_r , según corresponda, en lugar de D .

Para resolver la ec. (II.5) proponemos una función del tipo:

$$T(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [h(\vec{k}, z) e^{i\alpha x} + f(\vec{k}, z)] e^{-i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y \quad (\text{II.6})$$

donde la función $h(\vec{k}, z) e^{i\alpha x}$ corresponde a la solución dependiente del tiempo y $f(\vec{k}, z)$ a la componente estacionaria. Para el cálculo de la dilatación sólo hará falta analizar la dependencia temporal de la solución, pero para mayor generalidad y para poder estimar el valor de la temperatura en la unión se resolverá (II.6) en forma completa.

Utilizando coordenadas polares tenemos:

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 \quad (\text{II.7a})$$

$$k_x = k \cos \theta \quad ; \quad k_y = k \sin \theta \quad (\text{II.7b})$$

$$dk_x dk_y = k dk d\theta \quad (\text{II.7c})$$

con lo cual la solución. (II.6) queda:

$$T = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} [h(k, z) e^{i\alpha x} + f(\vec{k}, z)] e^{-i(kx \cos \theta + ky \sin \theta)} k dk d\theta \quad (\text{II.8})$$

Vamos a proponer para las funciones h y f del integrando de la ec. (II.8), una separación de variables de la forma:

$$h(k, z) = C_{1h}(k) e^{-\alpha z} + C_{2h}(k) e^{-\varphi_h z} \quad (\text{II.9a})$$

$$f(k, z) = C_{1f}(k) e^{-\alpha z} + C_{2f}(k) e^{-\varphi_f z} \quad (\text{II.9b})$$

Ahora entonces reemplazamos la solución propuesta (II.8) y (II.9) en la ecuación (II.5) y obtenemos:

$$\begin{aligned} & \frac{e^{i\omega t}}{(2\pi)^2} \left\{ i\omega \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} h(k, z) e^{-i(kx \cos \theta + ky \sin \theta)} k dk d\theta - \right. \\ & D_r \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} h(k, z) (-k^2) e^{-i(kx \cos \theta + ky \sin \theta)} k dk d\theta - \\ & \left. D_z \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} (C_{1h}(k) \alpha^2 e^{-\alpha z} + C_{2h}(k) \varphi_h^2 e^{-\varphi_h z}) e^{-i(kx \cos \theta + ky \sin \theta)} k dk d\theta \right\} = \\ & = A e^{i\omega t} e^{-\alpha z} e^{-\frac{(x^2 + y^2)}{2\sigma^2}} \quad (\text{II.10a}) \end{aligned}$$

y una ecuación similar para la parte estacionaria

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^2} \left\{ D_r \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} f(k, z) (-k^2) e^{-i(kx \cos \theta + ky \sin \theta)} k dk d\theta - \right. \\ & \left. D_z \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} (C_{1f}(k) \alpha^2 e^{-\alpha z} + C_{2f}(k) \varphi_f^2 e^{-\varphi_f z}) e^{-i(kx \cos \theta + ky \sin \theta)} k dk d\theta \right\} = \\ & = A e^{-\alpha z} e^{-\frac{(x^2 + y^2)}{2\sigma^2}} \quad (\text{II.10b}) \end{aligned}$$

El segundo miembro de las ecs. (II.10) se puede expresar en términos de la transformada de Fourier definida de la siguiente forma:

$$e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2\sigma^2}} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(k_x, k_y) e^{-i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y \quad (\text{II.11a})$$

$$G(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2\sigma^2}} e^{i(k_x x + k_y y)} dx dy \quad (\text{II.11b})$$

y por lo tanto el segundo miembro de (II.10a) queda:

$$A e^{i\omega z} e^{-\alpha z} \frac{\sigma^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-k^2 \sigma^2 / 2} e^{-i(kx \cos \theta + ky \sin \theta)} k dk d\theta \quad (\text{II.12})$$

y de forma similar para (II.10b).

Igualando los integrandos de las ecuaciones (II.10) y (II.12), y agrupando los términos que contienen $e^{-\alpha z}$ y $e^{-\varphi z}$, se obtiene:

$$i\omega C_{1h} + D_r k^2 C_{1h} - D_z \alpha^2 C_{1h} = 2\pi A \sigma^2 e^{-k^2 \sigma^2 / 2} \quad (\text{II.13a})$$

$$i\omega C_{2h} + D_r k^2 C_{2h} - D_z \varphi_h^2 C_{2h} = 0 \quad (\text{II.13b})$$

$$D_r k^2 C_{1f} - D_z \alpha^2 C_{1f} = 2\pi A \sigma^2 e^{-k^2 \sigma^2 / 2} \quad (\text{II.13c})$$

$$D_r k^2 C_{2f} - D_z \varphi_f^2 C_{2f} = 0 \quad (\text{II.13d})$$

De las ecuaciones (II.13) se pueden sacar los parámetros φ_h , φ_f , C_{1h} y C_{1f} , siendo:

$$C_{1h}(k) = \frac{2\pi A \sigma^2 e^{-k^2 \sigma^2 / 2}}{(i\omega + D_r k^2 - D_z \alpha^2)} \quad (\text{II.14a})$$

$$C_{1f}(k) = \frac{2\pi A\sigma^2 e^{-k^2\sigma^2/2}}{(D_r k^2 - D_z \alpha^2)} \quad (\text{II.14b})$$

$$\varphi_h^2 = \frac{i\omega + D_r k^2}{D_z} \quad (\text{II.15a})$$

$$\varphi_f^2 = \frac{D_r k^2}{D_z} \quad (\text{II.15b})$$

para poder calcular el parámetro $C_{2h,f}$ es necesario poner las condiciones de iniciales: el calor en $z=0$, a tiempo cero es cero, es decir:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0}^{t=0} = 0 \quad (\text{II.16})$$

entonces de las ecs. (II.9) y (II.16) se obtiene:

$$C_{2h,f} = -\frac{\alpha C_{1h,f}}{\varphi_{h,f}} \quad (\text{II.17})$$

El parámetro de penetración de la radiación α depende tanto del material como de la longitud de onda del haz incidente. En este caso podemos suponer que, para frecuencias ópticas, la penetración es muy chica frente a la distancia característica de difusión del calor, es decir que $\alpha \rightarrow \infty$, y por lo tanto en este límite los coeficientes $C_{1h,f}$ y $C_{2h,f}$ toman los valores:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} C_{1h,f} = -\frac{A\sigma^2 e^{-k^2\sigma^2/2}}{\alpha^2 D_z} \quad (\text{II.18a})$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} C_{2h,f} = \frac{A\sigma^2 e^{-k^2\sigma^2/2}}{\alpha \varphi_{h,f} D_z} \quad (\text{II.18b})$$

poniendo los valores hallados en (II.18) el perfil de temperaturas es:

$$+ \frac{A\sigma^2}{\alpha D_z(2\pi)} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\varphi_f} e^{-k^2\sigma^2/2} e^{-\varphi_f z} e^{-i(kx\cos\theta + ky\sin\theta)} k dk d\theta$$

(II.19)

en coordenadas polares (II.19) toma la forma

$$T(r, \theta, z, t) = e^{i\omega t} \frac{A\sigma^2}{\alpha D_z(2\pi)} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\varphi_h} e^{-k^2\sigma^2/2} e^{-\varphi_h z} e^{-i(kr\cos(\theta-\phi))} k dk d\theta +$$

$$+ \frac{A\sigma^2}{\alpha D_z(2\pi)} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\varphi_f} e^{-k^2\sigma^2/2} e^{-\varphi_f z} e^{-i(kr\cos(\theta-\phi))} k dk d\theta$$

(II.20)

y utilizando la función de Bessel de primera especie, a orden cero:

$$J_0(a) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-ia\cos(\theta-\phi)} d\theta$$

(II.21)

finalmente, se tiene para el perfil de temperaturas, reemplazando el valor de A,:

$$\dot{T}(r, z, t) = e^{i\omega t} \frac{(1-R)P}{2\pi^2 \rho C D_z} \int_0^{\infty} \frac{1}{\varphi_h} e^{-k^2\sigma^2/2} e^{-\varphi_h z} J_0(kr) k dk +$$

$$+ \frac{(1-R)P}{2\pi^2 \rho C D_z} \int_0^{\infty} \frac{1}{\varphi_f} e^{-k^2\sigma^2/2} e^{-\varphi_f z} J_0(kr) k dk$$

(II.22)

con $\varphi_h^2 = \frac{i\omega + D_r k^2}{D_z}$ y $\varphi_f^2 = \frac{D_r k^2}{D_z}$

Para dar una idea de orden de magnitud de la temperatura en la superficie del material, calculemos la temperatura (II.22) para $r=z=0$.

Haciendo el cambio de variables $u = \frac{k^2 \sigma^2}{2}$ en la ec. (II.22) y llamando

$a \equiv \frac{\omega \sigma^2}{2D_r} \equiv \frac{\omega}{\omega_0}$ se obtiene la solución:

$$T_{\omega}(0,0,t) = e^{i\omega t} \frac{(1-R)P}{\pi^2 \rho C (2D_r D_z)^{1/2} \sigma} \int_0^{\infty} \frac{e^{-u}}{(ia+u)^{1/2}} du$$

$$T_{est}(0,0,t) = \frac{(1-R)P}{2\pi^{3/2} \rho C (2D_r D_z)^{1/2} \sigma}$$

La temperatura estacionaria T_{est} para HOPG es de 0.029°C, mientras que para oro es de 0.0018°C. En la Figura II.2 puede verse el gráfico para la temperatura modulada T_{ω} en función de la frecuencia de modulación. Allí se puede observar por ejemplo que a la frecuencia de modulación $f=10kHz$ la temperatura en la superficie de la muestra y en el centro del spot ($z=0, r=0$) es $\cong 0.0016^{\circ}\text{C}$ para grafito (HOPG) y $\cong 0.0007^{\circ}\text{C}$ para oro.

b) Dilatación de la muestra

A partir de la expresión (II.22) (sólo la parte modulada) puede calcularse la dilatación de la muestra como:

$$\delta L_z = -\lambda_z \int_0^{\infty} T(r,z,t) dz \quad (II.23)$$

donde λ_z es el coeficiente de dilatación térmica del material en la dirección z. Haciendo la integral (II.23), la expresión para la dilatación δL_z queda:

$$\delta L_z(r, t) = -e^{i\omega t} \frac{(1-R)P\lambda_z}{\pi^2 \rho C} \int_0^\infty \frac{e^{-k^2 \sigma^2 / 2}}{(i\omega + D_r k^2)} J_0(kr) k dk \quad (\text{II.24})$$

Definiendo la frecuencia de corte térmica $\omega_0 = 2D_r/\sigma^2$, y haciendo el cambio de variables $u = k^2 \sigma^2 / 2$, la expresión (II.24) toma la forma:

$$\delta L_z(r, t) = -e^{i\omega t} \frac{(1-R)P\lambda_z}{2\pi^2 \rho C D_r} \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{(u + i\frac{\omega}{\omega_0})} J_0\left(\frac{\sqrt{2u}}{\sigma} r\right) du \quad (\text{II.25})$$

que expresa la dilatación térmica producida por un haz gaussiano incidente en la unión en función de la distancia al centro del spot, r , y el tiempo t . Como puede observarse de la ec. (II.25), existirá un desfase entre la modulación del haz incidente y la dilatación que está expresado en el integrando de (II.25) y cuyo valor dependerá de la relación ω/ω_0 . Así podemos expresar a la ec. (II.25) como:

$$\delta L_z(r, t) = -e^{i\omega t} \frac{(1-R)P\lambda_z}{2\pi^2 \rho C D_r} F\left(\frac{\omega}{\omega_0}, r\right) \quad (\text{II.26})$$

donde la función F contiene toda la información de la amplitud y desfase de la dilatación dL_z en función del cociente ω/ω_0 , entre la frecuencia de modulación del haz incidente y la frecuencia de corte térmica. En la Figura 3.4 se muestra el comportamiento de F en $r=0$.

Apéndice III

Transferencia corriente-tensión del amplificador de corriente del STM

En la Figura III.1 se muestra la curva de transferencia, módulo y fase, a la salida del amplificador de corriente del STM (la salida nueva "lito"), en V/A. El equipo provee otra etapa de amplificación x10 que no se muestra en la Figura y que puede ser tomada desde la salida "I out". Con esta transferencia han sido corregidos los valores de amplitud de corriente modulada y fase cuando la medición lo requirió.

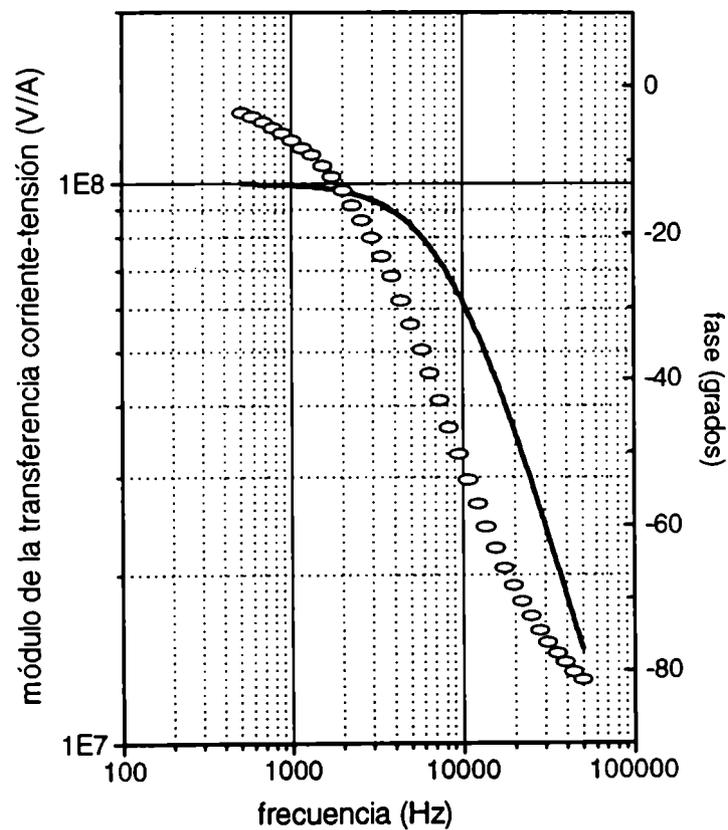


Figura III.1: Transferencia corriente-tensión a la salida del amplificador-conversor de corriente del STM. La línea llena corresponde a la amplitud y los círculos al desfasaje.

Apéndice IV

Regresión múltiple[†]

Sea una variable y que depende simultáneamente de variables independientes x_1, x_2, x_3, \dots , etc. La regresión múltiple o multilínea calcula por cuadrados mínimos la función lineal \hat{y} que mejor ajusta y , en las variables independientes x_j . Con este método, además de encontrar la curva que mejor ajusta, se establece cuál es el peso relativo de las diferentes variables independientes x_j sobre la variable dependiente y .

Para la derivación de todos los parámetros relevantes de este problema se utilizará notación matricial, por lo cual es conveniente primero familiarizarse ella, comenzando con el problema usual de regresión con una sola variable independiente y luego extenderlo a mayor número de variables.

a) Regresión lineal

Si tenemos un conjunto de datos

$$y_n = y_n(x_n) \quad n=1 \dots N \quad (\text{IV.1})$$

y queremos encontrar la función lineal $\hat{y} = a_1 x + a_2$ que mejor ajuste los datos por cuadrados mínimos, se debe cumplir:

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{n=1}^N (y_n - (a_1 x_n + a_2))^2 = 0 \quad i=1,2 \quad (\text{IV.2})$$

que se expresa en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \sum_n x_n^2 & \sum_n x_n \\ \sum_n x_n & \sum_n 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_n y_n x_n \\ \sum_n y_n \end{pmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

Si definimos:

$$X \equiv \begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ x_2 & 1 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ x_n & 1 \end{pmatrix} \quad S \equiv X^T \cdot X = \begin{pmatrix} \sum x_n^2 & \sum x_n \\ \sum x_n & \sum 1 \end{pmatrix} \quad A \equiv \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad Y \equiv \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{pmatrix} \quad (IV.4)$$

donde el superíndice T significa matriz traspuesta . Entonces la ec. (IV.3) queda, en forma matricial compacta:

$$S \cdot A = X^T \cdot Y \quad S \cdot A = X^T \cdot Y \quad (IV.5)$$

o sea que la matriz de los parámetros A , será:

$$\boxed{A = S^{-1} \cdot X^T \cdot Y} \quad (IV.6)$$

donde S es la llamada matriz de suma de los productos, una matriz simétrica y cuadrada de dimensión p (número de parámetros), X es la matriz de las variables independientes (de dimensión $N \times p$) e Y es la matriz de la variable dependiente (dimensión $N \times 1$), todas definidas en (IV.4).

El error de los parámetros se puede obtener, suponiendo una distribución normal para los errores de la siguiente forma:

$$err(A)^2 = \frac{\sum (\hat{y}_n - y_n)^2}{N - p} \cdot S^{-1} \quad (IV.7)$$

que es una matriz cuadrada de dimensión p , donde los elementos diagonales corresponden al error de los parámetros y los elementos fuera de la diagonal a las covarianzas entre los parámetros.

Para expresar la proporción de variación en y debida a la variación en x , o sea la bondad del ajuste, se utiliza el llamado *coeficiente de correlación* r , cuyo cuadrado se calcula como:

$$r^2 = \frac{\sum (\hat{y}_n - \bar{\hat{y}})^2}{\sum_n (y_n - \bar{y})^2} \quad (IV.8)$$

donde $\bar{\hat{y}}$ es la media de los valores estimados por el ajuste y \bar{y} es la media de los valores medidos.

b) Regresión lineal múltiple

Supongamos ahora que tenemos un conjunto de datos

$$y_n = y_n(x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{kn}) \quad n=1 \dots N \quad (IV.9)$$

es decir que la variable dependiente y es función de más de una variable independiente x_j , y queremos encontrar una regresión multilínea del tipo:

$$\hat{y} = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_k x_k + a_{k+1} \quad (IV.10)$$

donde $k+1=p$ es el número de parámetros. Las ecs. (IV.4) son en este caso:

$$X \equiv \begin{pmatrix} x_{11} & x_{21} & & x_{k1} & 1 \\ x_{12} & x_{22} & & x_{k2} & 1 \\ \cdot & & & & \\ \cdot & & & & \\ x_{1n} & x_{2n} & & x_{kn} & 1 \end{pmatrix} \quad (IV.11)$$

$$S \equiv X^T \cdot X \quad A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_{k+1} \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ \cdot \\ y_n \end{pmatrix} \quad (IV.12)$$

y por lo tanto utilizando la ec. (IV.6) en esta forma extendida, se pueden obtener los valores de los parámetros, es decir:

$$A = S^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (IV.13)$$

La ec. (IV.10) puede expresarse en una forma estandarizada transformando las variables de la siguiente forma:

$$y' = \frac{y - \bar{y}}{s_y} \quad (\text{IV.14a})$$

$$x'_j = \frac{x_j - \bar{x}_j}{s_{x_j}} \quad (\text{IV.14b})$$

donde \bar{y} y \bar{x}_j son los valores medios de y y x_j , respectivamente y s_y y s_{x_j} son las desviaciones estándar de la variable y y de las variables x_j , respectivamente, definidas como:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_n - \bar{y})^2}{n - 1}} \quad s_{x_j} = \sqrt{\frac{\sum (x_{jn} - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{IV.15})$$

y entonces la ec.(IV.10) queda:

$$\hat{y}' = \beta_1 x'_1 + \beta_2 x'_2 + \dots + \beta_k x'_k \quad (\text{IV.16})$$

siendo β_j los *coeficientes de regresión parcial estándar*, definidos como:

$$\beta_j = a_j \frac{s_{x_j}}{s_y} \quad j=1 \dots k \quad (\text{IV.17})$$

En lugar de expresar las pendientes en términos de las unidades de medición originales, como lo hacen los a_j , los coeficientes de regresión parcial estándar dan las pendientes en unidades de desviación estándar de y por unidad de desviación estándar en x_j (manteniendo constantes las otras variables x). Esto hace que sus valores puedan ser comparados directamente para mostrar el peso relativo que tienen las diferentes variables independientes x_j sobre la variable dependiente y . Por lo tanto se eliminan así los efectos de las diferencias de escala para las distintas variables independientes.

Para el caso de regresión lineal de una sola variable el coeficiente β es igual al coeficiente de correlación r definido en (IV.8). Sin embargo esto no se cumple para la regresión multilineal, para la cual puede definirse un *coeficiente múltiple de correlación* $R^2_{x_1, \dots, x_k} \equiv R^2$, que expresará la proporción de la variación de y que es explicada conjuntamente por las variables independientes x_j , y se define de manera idéntica a

(IV.8), sólo que ahora \hat{y} es el estimador de la regresión múltiple. Se puede demostrar que:

$$R^2 = r_1\beta_1 + r_2\beta_2 + \dots + r_k\beta_k \quad (IV.18)$$

donde r_j es el coeficiente de correlación de la variable x_j de la regresión lineal en esa única variable, como ha sido definido en (IV.8).

Para ilustrar cómo funciona la regresión múltiple y el significado de los coeficientes r , β y R^2 , se presentará el siguiente ejemplo:

Generemos un conjunto de datos "experimentales" como el que se muestra con círculos en la Fig. (IV.1), de la siguiente manera

$$y_n = 1.56 x_n^2 + 5000 + ruido$$

una función cuadrática de los x_n , a la que se le agregó ruido aleatorio

Si intentamos una regresión lineal en la variable independiente $x_{1n} = x_n$, o sea un ajuste del tipo $\hat{y} = a_1x + a_3$, el coeficiente de correlación da:

$$r_1 = 0.9299$$

Si ahora intentamos una regresión lineal en la variable independiente $x_{2n} = x_n^2$, o sea un ajuste del tipo $\hat{y} = a_1x^2 + a_3$, el coeficiente de correlación da :

$$r_2 = 0.9573$$

Si bien $r_2 > r_1$, no hay evidencia suficiente para suponer que un ajuste es mejor que otro.

Si ahora ponemos a competir las dos variables independientes, o sea si proponemos un ajuste multilineal del tipo:

$$\hat{y} = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3 = a_1x + a_2x^2 + a_3$$

los coeficientes de regresión parcial estándar β son:

$$\beta_1 = \beta_{(x)} = 0.0401$$

$$\beta_2 = \beta_{(x^2)} = 0.9184$$

donde se puede ver ahora claramente que el peso relativo de la variable x^2 es mucho mayor que el de la variable x , sobre y . El 91% del ajuste es explicado por x^2 , mientras que sólo el 4% es explicado por la variable x . Por otro lado el R de la regresión multilíneal es:

$$R = 0.9572$$

que expresa la bondad del ajuste multilíneal. En la Fig. IV.1, se muestran los ajustes lineal en x y multilíneal.

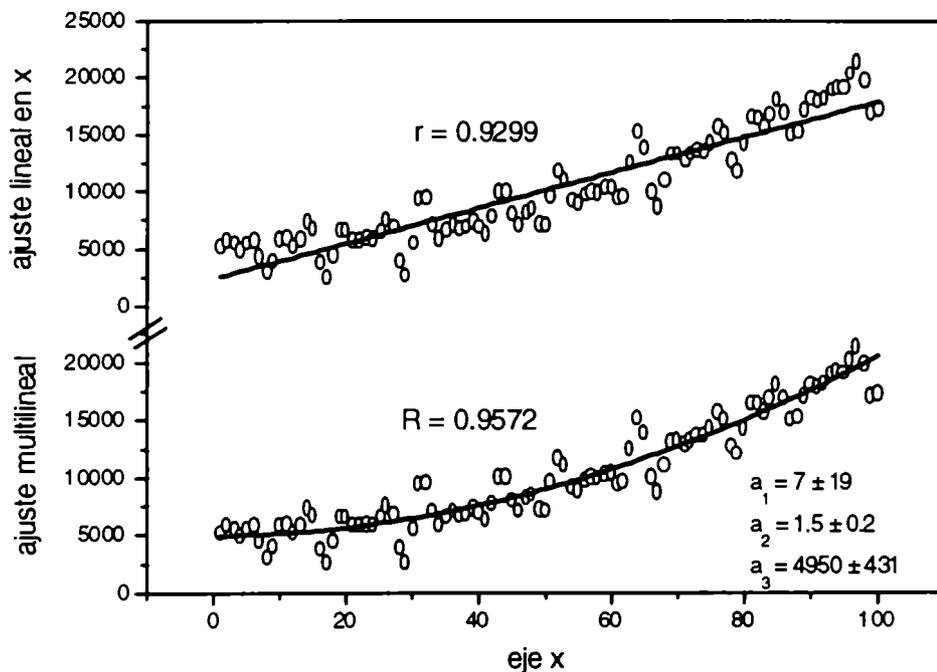


Figura IV.1: Regresión lineal y multilíneal de los datos mostrados como círculos.
Ver el texto.

En el Capítulo 3 de esta Tesis se utilizan los β para determinar el peso de las variables I (corriente túnel) y $\partial^2 I / \partial V^2$ (derivada segunda de la corriente túnel respecto a la tensión), sobre la corriente fotoinducida I_f , calculándolos como se muestra en este Apéndice.

† Los resultados derivados en este Apéndice pueden consultarse en el libro "Biometry", R. Sokal and F.J. Rohlf. W.H. Freeman and Company, New York, 1981.

Apéndice V

Respuesta del piezoeléctrico con la frecuencia de modulación

Es conveniente tener una estimación de la amplitud de modulación del piezoeléctrico z , Δz , en función de la frecuencia, ya que en los experimentos del Capítulo 4 se debe modular la distancia punta-muestra a una dada frecuencia f . Como el piezoeléctrico no tiene una respuesta plana en frecuencia, la calibración (dada en nm/V) será una cantidad dependiente de f . El tubo piezoeléctrico es el mismo que el del STM a partir del cual fue construido el FESOM y tiene asignada una calibración de $3.7 nm/V$, valor que fue comprobado midiendo un escalón atómico de HOPG. Pero esta calibración corresponde a frecuencias muy bajas respecto de las frecuencias de modulación, ya que los barridos sobre la muestra se hacen a frecuencias del orden de los Hz y la modulación en el orden de los kHz. Para obtener la calibración en función de la frecuencia se puede medir la variación de corriente túnel dI cuando se alimenta al piezoeléctrico z con una dada tensión alterna. De esta manera, si se conoce la dependencia de la corriente túnel I con la distancia, se puede obtener la curva de calibración como $|\Delta z| = \beta \cdot \left| \frac{dI}{I} \right|$ donde $\beta \approx \sqrt{\phi_{ef} [V]} \text{ \AA}^{-1}$ (Chen, 1993), siendo $\phi_{ef} \approx \phi$, la función trabajo de la muestra. Sin embargo, cuando se trabaja en condiciones ambiente, la barrera efectiva entre punta y muestra puede verse disminuida dependiendo de los contaminantes sobre la superficie o de los ruidos inducidos en ella, aún más modulando a frecuencias de modulación altas respecto de las frecuencias de barrido para las cuales el STM ha sido diseñado. Por otro lado la respuesta en frecuencia del lazo de control y el amplificador de corriente también influirá en el valor de dI medido.

Para obtener la curva de respuesta del piezoeléctrico con la frecuencia hemos trabajado por arriba de los 500Hz, donde la respuesta del lazo de control está muy atenuada y corrigiendo los valores de dI con la respuesta del amplificador de corriente mostrada en el Apéndice III y una considerando una respuesta del lazo de control tipo pasa bajos con frecuencia de corte en 300Hz. En la Figura V.I se muestra esta calibración. De la figura se puede apreciar que existen resonancias en alrededor de los

8kHz, 24kHz y 35kHz, aunque el valor exacto de estas resonancias dependerá de la carga sobre el piezoeléctrico, es decir mayormente de la masa de la muestra.

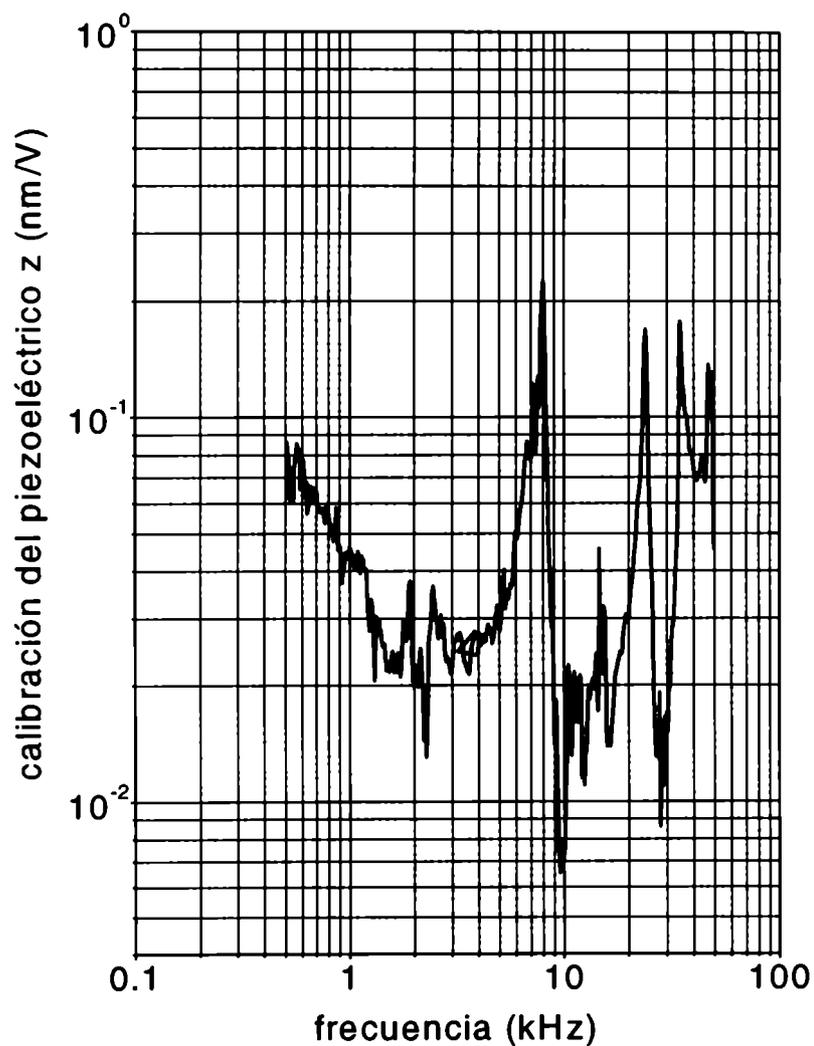


Figura V.1: Respuesta del piezoeléctrico z con la frecuencia de modulación en z . El gráfico se construyó a partir de la medición de corriente túnel modulada, cuando se aplica una tensión alterna al piezoeléctrico z , considerando una constante de decaimiento $\beta = 2\text{\AA}^{-1}$, y una frecuencia de corte del lazo de control de 300Hz.

Referencias

- Abbe, E. (1873). *Archiv. f. Mikroskop.* 9, 413.
- Akari, S.; Luxsteiner, M.C.; Vogt, M.; Stachel, M.; Dransfeld, K. (1991). *J Vac Sci Technol B* (9) 2, 561.
- Álvarez, Marcos M., Khoury, Joseph T., Schaaff, T. Gregory, Shafigullin, Marat N., Vezmar, Igor, and Whetten, Robert, L. (1997). *J. Phys. Chem B*, 101, 3706.
- Ambrose, W.P, Goodwin, P.M., Martin, J.C., Keller, R.A. (1994). *Science* 265, 364.
- Amer, N.M., Skumanich, A., Ripple, D. (1986). *Appl.Phys.Lett.* 49, 137.
- Aravind, P.K. and Metiu, Horia (1983). *Surf. Sci.*, 124 , 506
- Ashkin, A., Dziedzic, J.M. (1987). *Science* 235, 1517.
- Azoulay, J., Debarre, A., Richard, A., Tchenio, P. J. (1999). *Microsc.-Oxf.* 194(Part 2-3), 486.
- Bardeen, J. (1960). *Phys. Rev. Lett.* 6, 57.
- Betzig, E. and Chichester, R.J. (1993). *Science* 262, 361.
- Betzig, E., Finn, P.L., Weiner, J.S. (1992b). *Appl. Phys. Lett.* 60, 2484.
- Betzig, E., Lewis, A., Harootunian, A., Isaacson, M., Kratschmer, E. (1986). *Biophys. J.* 49, 269.
- Betzig, E., Trautman, J.K., Weiner, J.S., Harris, T.D., Wolfe, R. (1992). *Appl. Opt.* 31, 4563.
- Binnig, G. and Rohrer, H. (1982a). *Helv. Phys. Acta* 55, 726.
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E. (1982b). *Phys. Rev. Lett.* 49, 57.
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E. (1983). *Phys. Rev. Lett.* 50, 120.
- Binnig, G., Quate, C.F., and Gerber, Ch. (1986). *Phys. Rev. Lett.* 56, 930.
- Bragas, A.V., Landi, S.M., Coy, J.A., Martínez, O.E. (1997). *J. Appl. Phys.*, 82 (9), 4153.
- Bragas, A.V.(1998a) (review). *Phys. Low-Dim. Struct.*, 9/10, 1.
- Bragas, A.V., Landi, S.M. and Martínez, O.E. (1998b). *Appl. Phys. Lett*, 72 (17), 2075.
- Bragas, A.V., Landi, S.M., Martínez, O.E (1998c). *Optics and Photonics News*, 9, 28.
- Bragas, A.V., Martínez, O.E. (1999). *J. Appl. Phys*, enviado, en revisión.
- Bruchez Jr, Marcel, Moronne, Mario, Gin, Peter, Weiss, Shimon, Alivisatos, A. Paul. (1998). *Science*, 281, 2013.
- Brunner, R., Bietsch, A., Hollricher, O., Marti, O., Lambacher, A.. (1997). *Surface & Interface Analysis.* 25(7-8):492 ff.
- Carminati, R., Madrazo, A., Nieto-Vesperinas, M., Greffet, J.J. (1997). *J. Appl. Phys.* 82 (2), 501.
- Chen, C. Julian (1993). *"Introduction to Scanning Tunneling Microscopy"*, Oxford University Press, p 6, 63, 122, 208.
- Chuang, Y.H., Wang, C.J., Huang, J.Y., Pan, C.L. (1996). *Appl. Phys. Lett.* 69(22),3312.
- Courjon, D., Bainier, C. (1994). *Rev. Prog. Phys.* 57, 990.
- Cutler, P.H., Feuchtwang, T.E., Tsong, T:T., Nguyen, H., Lucas, A.A. (1987). *Phys. Rev. B* 35, 7774.
- Deckert, V., Zeisel, D., Zenobi, R., Vodinh T. (1998). *Analytical Chemistry.* 70(13),2646.
- Denk, W., and Pohl, D.W. (1991). *J.Vac.Sci.Technol. B* 9, 510.
- Dunn, R.C., Holtom, G.R., Mets, L., Xie, X. S. (1994). *Ultramicroscopy* 57, 113.
- Dürig, U., Pohl, D.W., Rohrer, H. (1986). *J. Appl. Phys.* 59, 3318.

- Eggers, G., Rosenberger, A., Held, N., Munnemann, A., Guntherodt, G., Fumagalli, P. (1998) *Ultramicroscopy*. 71(1-4), 249.
- Enderle, T., Ha, T., Chemla, D.S., Weiss, S. (1998). *Ultramicroscopy*. 71(1-4), 303.
- Enderle, T., Ha, T., Ogletree, D.F., Chemla, D.S., Magowan, C., Weiss, S. (1997). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 94(2), 520.
- Faris, S.M., Gustafson, T.K., and Wiesner, J.C. (1973). *IEEE J. Quantum Electron.* 9, 737.
- Feibelman, P.J. (1974). *Phys. Rev. B* 9, 5077.
- Feibelman, P.J. (1993). *Surf. Sci.* 282, 129.
- Fischer, U. Ch., Dürig, U. T., Pohl, D.W. (1988). *Appl. Phys. Lett.* 52, 249.
- Fischer, U.C. (1993), en *Near Field Optics*, editado por Pohl, D.W. y Courjon, D., Kluwer Academic Publishers, pg. 255.
- García Parajo, M.F., Veerman, J.A., Ruiters, A.G.T., van Hulst, N.F. (1998). *Ultramicroscopy*. 71(1-4), 311.
- García Parajo, M.F., Veerman, J.A., Segers-Nolten, G.M.J., de Grooth, B.G., Greve, J., van Hulst, N.F. (1999). *Cytometry*. 36(3), 239.
- Gersten, J.I., Nitzan, A. (1982). *Electromagnetic Theory: a spheroidal model*, capítulo 3 en *Surface Enhanced Raman Scattering*, editado por R. Chang and T. Furtak, Plenum Press.
- Glebocki, O.J.; Snow, E.S.; Marrian, Cr.K.; Prokes, S. M.; Katzer, D.S. (1992). *Ultramicroscopy* 42, 764.
- Gorbunov, A.A. and Pompe, W. (1994). *Phys. Stat. Sol (a)* 145, 333.
- Grafström, S., Kowalski, J., Neumann, R., Probst, O., and Wörtge, M. (1991). *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 568.
- Gustafsson, A., Pistol, M.E., Montelius, L., Samuelson, L. (1998) (review) *J. of Appl. Phys.* 84(4), 1715.
- Hamers, R.J., Cahill, D.G. (1990a). *Appl. Phys. Lett.* 57, 2031.
- Hamers, R.J., Markert, K. (1990b). *Phys. Rev. Lett.* 64, 1051.
- Hansma, H.G., Pietrasanta L. (1998) (review). *Current Op. in Chem. Biol.* 2(5), 579.
- Harootunian, A., Betzig, E., Isaacson, M., Lewis, A. (1986). *Appl. Phys. Lett.* 49, 674.
- Hecht, B., Bielefeldt, H., Inouye, Y., Pohl, D.W., Novotny, L. (1997). *J. Appl. Phys.* 81 (6), 2492.
- Hess, H.F., Betzig, E., Harris, T.D., Pfeiffer, L.N., West, K.W. (1994). *Science* 264, 1740.
- Jenei, A., Kirsch, A.K., Subramaniam, V., Arndt-Jovin, D.J., Jovin T.M. (1999). *Biophys. J.* 76(2), 1092.
- Jersch, J. and Dickmann, K. (1996). *Appl. Phys. Lett.* 68 (6), 868.
- Jersch, J., Demming, F., Dickmann, K. (1997), *Appl. Phys. A* 64, 29.
- Jersch, J., Demming, F., Hildenhagen, L.J., Dickmann, K. (1998). *Appl. Phys A* 66, 29.
- Jiang, S., Ohsawa, H., Yamada K., Pangaribuan, T., Ohtsu, M., Imai, K., Ikai, A. (1992). *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 2282.
- Johansson, P., Monreal, R., and Apell, P. (1990). *Phys. Rev. B* 42, 9210.
- Karrai, K., Grober, R.D. (1995). *Ultramicroscopy*. 61(1-4), 197.
- Kawata, Y., Xu, C., Denk (1999). *J. Appl. Phys.* 85(3), 1294.
- Kazantsev, D.V., Gippius, N.A., Oshinowo, J., Forchel, A. (1998). *Ultramicroscopy*. 71(1-4), 235.
- Kirsch, A.K., Subramaniam, V., Jenei, A., Jovin, T.M. (1999). *J. Microsc.-Oxf.* 194(Part 2-3), 448.
- Kirsch, A.K., Subramaniam, V., Striker, G., Schnetter, C., Arndt-Jovin, D.J., Jovin, T.M. (1998). *Biophysical Journal*. 75(3), 1513.

- Knoll, B., Keilmann (1999). *J. Microsc.-Oxf.* 194(Part 2-3), 512.
- Kochanski, G.P.; Bell, R.F. (1992). *Surf.Sci.* 273 (1-2) , L435.
- Koglin, J., Fischer, U.C., Fuchs, H (1997). *Phys. Rev. B* 55(12), 7977.
- Kreibig, Uwe. (1997). *Optics of nanosized metals*, capítulo 7 en *Handbook of Optical Properties, Vol II*, editado por Rolf E. Hummel y P. Wissmann, CRC Press.
- Krieger, W., Suzuki, T., Völcker, M., Walther, H. (1990). *Phys.Rev.B* 41 (14), 10229.
- Krieger, W.; Hornsteiner, A.; Soergel, E.; Sammet, C.; Volcker, M.; Walther, H. (1996). *Laser Phys* 6 (2), 334.
- Kuk, Y.; Becker, R.S.; Silverman, P.J.; Kochanski, G.P. (1990). *Phys. Rev. Lett.* 65 (4) , 456.
- Kuk, Y.; Becker, R.S.; Silverman, P.J.; Kochanski, G.P. (1991), *J Vac Sci Technol B* 9 (2) , 545.
- Landau, L. et Lifchitz, E. (1969). *Electrodynamique des milieux continus*, Editions MIR, Moscou, p.66.
- Lewis, A., Isaacson, M., Murray, A., Harootunian, A. (1983). *Biophys. J.* 49, 269.
- Lide, David R. (1992-1993) *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edition , CRC Press.
- Liebsch, A. (1993). *Phys. Rev. Lett.* 71, 145.
- Madrado, A., Nieto-Vesperinas, M., García, N. (1996). *Phys. Rev. B* 53, 3654.
- Maeda, K.; Uota, M.; Mera, Y. (1996). *Mater Sci Eng B.* 42 , 127.
- Mamin, H.J., Birk, H., Wimmer, P. and Rugar, D.(1994). *J.Appl.Phys.* 75, 161.
- Manke, I., Lorbacher, J., Spithoven, J.L., Heinrichsdorff, F., Dahne-Prietsch, M. (1999). *Surf. Interface Anal.* 27(5-6), 491.
- Martin, Olivier J.F., Girard, Christian (1997). *Appl. Phys. Lett.* 70 (6), 705.
- Martin, Y., Williams, C.C., Wickramasinghe, H.K. (1987). *J.Appl. Phys.* 61,4723.
- Mcellistrem; M., Haase, G.; Chen, D.; Hamers, R.J. (1993). *Phys.Rev.Lett* 70 (16), 2471.
- Meixner, A.J., Knepe, H. (1998) (review). *Cellular & Molecular Biology.* 44(5), 673.
- Meixner, A.J., Zeisel, D., Bopp, M.A., Tarrach, G. (1995). *Optical Engineering.* 34(8), 2324.
- Mie, G. (1908). *Ann. Phys.* 25, 377.
- Muramatsu, H., Homma, K., Chiba, N., Yamamoto, N., Egawa, A. (1999). *J. Microsc.-Oxf.* 194 (Part 2-3), 383.
- Naber A.(1999). *J. Microsc.-Oxf.* 194, 307.
- Nakajima, K., Mitsuoka, Y., Chiba, N., Muramatsu, H., Ataka, T., Sato K., Fujihira, M (1998). *Ultramicroscopy* 71(1-4), 257.
- Novotny, Lukas, Bian, Randy X., and Xie, X. Sunney (1997). *Phys. Rev. Lett.*, 79 (4), 645.
- Paesler, M.A., Moyer, P.J. (1996). *Near-Field Optics. Theory, Instrumentation and Applications*, John Wiley & Sons, Inc.
- Pahlke, D., Manke, I., Heinrichsdorff, F., Dahneprietsch, M., Richter, W. (1998). *Appl. Surf. Sci.* 123, 400.
- Pohl, D.W., Denk, W., and Lanz, M. (1984). *Appl. Phys. Lett.* 44, 651.
- Righini, M., Selci, S. (1998). NFO-5, *Technical Digest of the 5th International Conference on Near Field Optics and Related Techniques*, pg 32.
- Rubstov, A. (1995). *Surf. Sci.* 331-333, 1223.
- Ruppin, R., (1982). *Spherical and cylindrical surface polaritons in solids*, capítulo 9 en *Electromagnetic Surface Modes*, editado por A. D: Boardman, John Wiley & Sons Ltd..
- Sánchez, A., Davis Jr, C.F., Liu, K.C., and Javan, A. (1978). *J. Appl. Phys.*, 49, 5270.

- Sánchez, Erik J., Novotny, Lukas, Xie, X. Sunney (1999). Phys. Rev.Lett, 82 (20), 4014.
- Shubeita, G.T., Sekatskii, S.K., Chergui, M., Dietler, G., Letokhov, V.S. (1999). Appl. Phys. Lett.. 74(23), 3453.
- Silva, T.J., Schultz, S. (1994). Appl. Phys. Lett. 65, 658.
- Subramaniam, V., Kirsch, A.K., Jovin, T.M. (1998),(review). Cellular & Molecular Biology. 44(5):689.
- Synge, E.H. (1928). Phil. Mag. 6, 356.
- Synge, E.H. (1932). Phil. Mag. 13, 297.
- Tarriba, J. and Mochán, W.L. (1992). Phys. Rev. B 46, 12902.
- Tersoff, J. and Hamann, D.R. (1983). Phys. Rev. Lett. 50, 1998.
- Tersoff, J. and Hamann, D.R. (1985). Phys. Rev. B 31, 805.
- Thompson, M.D., and Huntington, H.B. (1982). Surf. Sci. 163, 503.
- Toledo-Crow, R., Yang, P.C., Chen, Y., Vaez-Iravani, M. (1992). Appl. Phys. Lett. 60, 2957.
- Trautman, J.K., Macklin, J.J., Brus, L.E., Betzig, E. (1994), Nature 369, 40.
- Tsien, R.Y., (1998)(review). Annual Review of Biochemistry. 67, 509.
- Van de Walle, G.F.A, van Kempen, H., Wyder, P., Davidsson, P (1987). Appl. Phys. Lett 50 (1987), 122.
- Van Hulst, N.F., Moers, M.H.P., Bolger, B. (1993) (review). J. Microsc.-Oxf. 171(Part 2), 95
- Völcker, M., Krieger, W., Walther, H. (1991a). Phys.Rev.Lett. 66 (13), 1717.
- Völcker, M.; Krieger, W.; Suzuki, T.; Walther, H. (1991b). J Vac Sci Technol B 9 (2), 541.
- Webster S. Smith DA. Batchelder DN (1998). Vibrational Spectroscopy. 18(1):51-59.
- Wickramasinghe, H. Kumar (1993). *Extensions of STM*, capítulo 3 de *Scanning Tunneling Microscopy*, editado por Stroscio y Kaiser, Academic Press, Inc.
- Wiesendanger, Roland (1994). "*Scanning probe microscopy and spectroscopy*", Cambridge University Press, p. 128, 131,137.
- Williamson, R.L., Brereton, L.J., Antognozzi, M., Miles, M.J. (1998). Ultramicroscopy. 71(1-4), 165.
- Xiao, M., Zayats, A., Siqueiros, J. (1997). Phys. Rev B 55 (3), 1824.
- Xie, X.S., Dunn, R.C. (1994). Science 265, 361.
- Yakobson, B.I., Moyer, P.J., Paesler, M.A. (1993). J. Appl. Phys. 73, 7984.
- Zangwill, A. (1990). "*Physics at surfaces*", Cambridge University Press. Cambridge, pg 141.
- Zayats, A.V.(1999). Opt. Commun. 161(1-3), 156.
- Zenhausern, F., O'Boyle, M.P., and Wickramasinghe, H.K. (1994). Appl. Phys. Lett. 65, 1623.
- Zenhausern, F., O'Boyle, M.P., and Wickramasinghe, H.K. (1995). Science 249, 1083.

Agradecimientos

No me gustaría que esta página sea sólo una fórmula de cortesía. Creo que es la oportunidad de agradecer la compañía de cada uno de los que estuvieron conmigo a lo largo de estos seis años. El Laboratorio de Electrónica Cuántica, el "lec" como le llamamos, no es simplemente un lugar de trabajo, es el lugar donde hemos dejado una parte de nosotros. Ojalá que nunca deje de ser lo que es, un espacio libre para expresarse, para trabajar, para equivocarse, para discutir, para creer y para tener el valor de sostener.

A Oscar y Mario. Si el lec es así es porque Oscar y Mario son así. Ellos habilitaron esta forma de trabajo, de cooperación entre nosotros y de remar entre todos. Nadie puede dudar lo mucho que uno aprende al lado de Oscar. Es obvia la intuición y lucidez científica que tiene, cualquiera que trabajó con él sabe que pasados dos o tres meses uno cae en la cuenta de que lo que dijo aquélla vez al pasar, era así nomás. Pero no es sólo eso lo bueno de trabajar con Oscar. Él tiene un compromiso con él y con los demás que es no traicionar nunca sus principios. Eso lo hace una persona controvertida pero muy, muy confiable. Si Oscar es el combustible, Mario es el motor. Si hay alguien que te puede dar un metro cúbico de lo que le pidas, ese es Mario. Si hay alguien que no para hasta conseguirlo, ese es Mario. Todos sabemos de su generosidad y de lo fácil que es todo cuando él está

A Sandra. Mi amiga del alma. Todo lo que hice lo comparto con vos.

A vos José María te toca ahora. Yo sé que sos el que más va a apreciar estas palabras. Si hay algo que admiro de vos es el entusiasmo que siempre ponés, que nunca digas que no, aún al pedido más insólito. Trabajamos juntos muchas veces y creo que nos fue bien, aunque a veces te quejes cuando me ves husmeando en tus cosas. Me vas a extrañar, o no?

A Maxi, el heredero, dispuesto a todo para merecerlo.

A Jorge por su increíble optimismo, que a veces me gustaría tener. Creo que desde que es doctor no pierde más las llaves.

A Gustavo, que te puede resolver un problema, de cualquier tipo que sea. Y eso que no es tan optimista.

A Ariel, otrora el benjamín. Creo que es el que más creció de todos nosotros. Pone fuerza y laburo en todas las cosas. Y además es periodista.

A Julio, que compartió el esfuerzo de poner a andar todo aquello. Que fue el conductor de Torino más afamado del Lec.

A Carlota, que no pudo usar el Verdi, y que se lo merecía.

A Santiago, que se anima a todo, que no tiene pelos en la lengua y que por fin pudo usar el Verdi.

A Alejandro, que aunque se cambió de laboratorio, sigue estando en el mismo.

A Peter que es tan querible que ya no me acuerdo que me debe unas puntas.

Y a Picans que es el extranjero más propio que tenemos y que ya lo estamos extrañando.

A todas las personas de este país que creen que es posible sacarlo a flote, que creen en la educación y que me pagaron esta carrera.

Y a mi abuelo analfabeto que como buen tano inmigrante apostó todo a este país y tuvo la satisfacción de que sus nietos fueran universitarios.