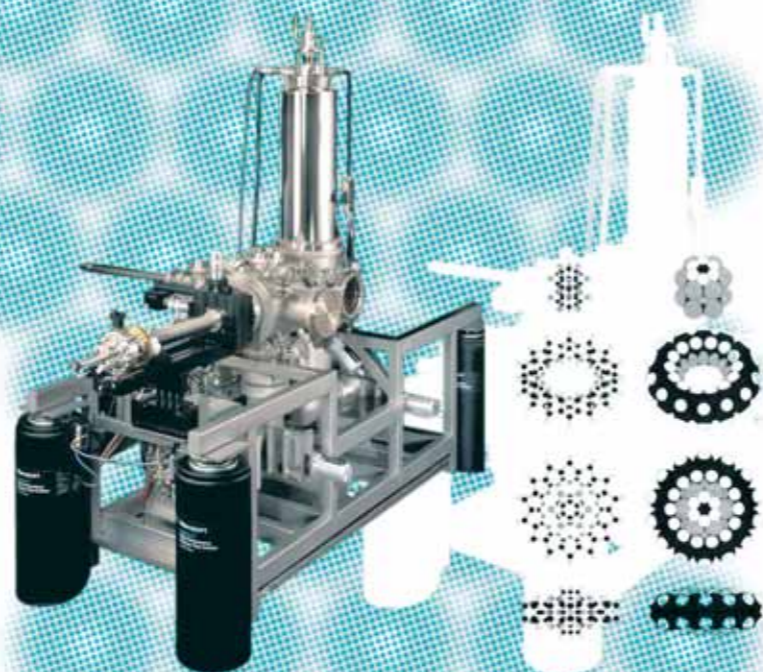


# ¿Dónde están los átomos?

Guillermo Zampieri, Esteban Gayone, Hugo Ascolani  
Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica



*Las superficies son el banco de prueba donde se ensayan y finalmente se producen todos los dispositivos de escala nanométrica. En algunas o en todas las etapas de preparación se hace imprescindible saber dónde están los átomos. Esta no es una pregunta trivial ya que los átomos suelen preferir ubicaciones distintas de las imaginadas. ¿Cuáles son estas posiciones? ¿Con qué herramientas se las puede descubrir?*

Se usan superficies planas para hacer crecer sistemas de muchas capas de diferentes materiales y aleaciones (multicapas) que luego se tallan para crear alambres y puntos cuánticos (ver el artículo de Fainstein y Hallberg, 'La física de alambres moleculares, átomos artificiales y cavidades nanoscópicas, CIENCIA HOY 84:16-23, 2005). Otros métodos usan superficies cortadas para generar escalones atómicos que sirven de moldes para el crecimiento de distintas estructuras. Incluso es concebible pensar que en el límite de la miniaturización sean directamente átomos o moléculas aisladas en una superficie los que se usen como dispositivos electrónicos. ¿Cómo se ubican los átomos en una superficie? Para aquellos en el interior de un sólido usaríamos técnicas de dispersión de rayos X o de neutrones (difracción) que nos dan información de la estructura que los dispersa, pero para los que están en la superficie o cercanos a ella estas técnicas no funcionan por su baja sensibilidad. Ha sido necesario entonces desarrollar nuevas técnicas que, usando luz, electrones, iones y hasta una punta de alambre, permiten dar respuesta a este interrogante.

Antes de analizar el problema de determinar las

posiciones de los átomos o moléculas depositados, conviene revisar si los propios átomos del sustrato están donde se supone, ya que las sorpresas suelen comenzar con la misma superficie limpia. Generalmente se piensa que los átomos en la última capa de un cristal ocupan las mismas posiciones que ocupaban antes de crearse la superficie. Sin embargo, infinidad de casos analizados indican que esto es más la excepción que la regla. En la mayoría de las superficies, y seguramente en todas las de los semiconductores que revisten gran importancia tecnológica (silicio, germanio y arseniuro de galio por ejemplo), los átomos se desplazan a nuevas posiciones que por alguna razón minimizan la energía total del sistema.

La figura 1(a) muestra el esquema de un microscopio de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscope*, STM). El funcionamiento de este particular microscopio se basa en la llamada corriente túnel, una corriente de electrones que comienza a fluir cuando una punta, idealmente terminada en un átomo como en el dibujo a la derecha, se acerca a una superficie distante aproximadamente un nanómetro (nm). La punta, o a veces la muestra, está montada sobre tubos piezoeléctricos que convierten dife-

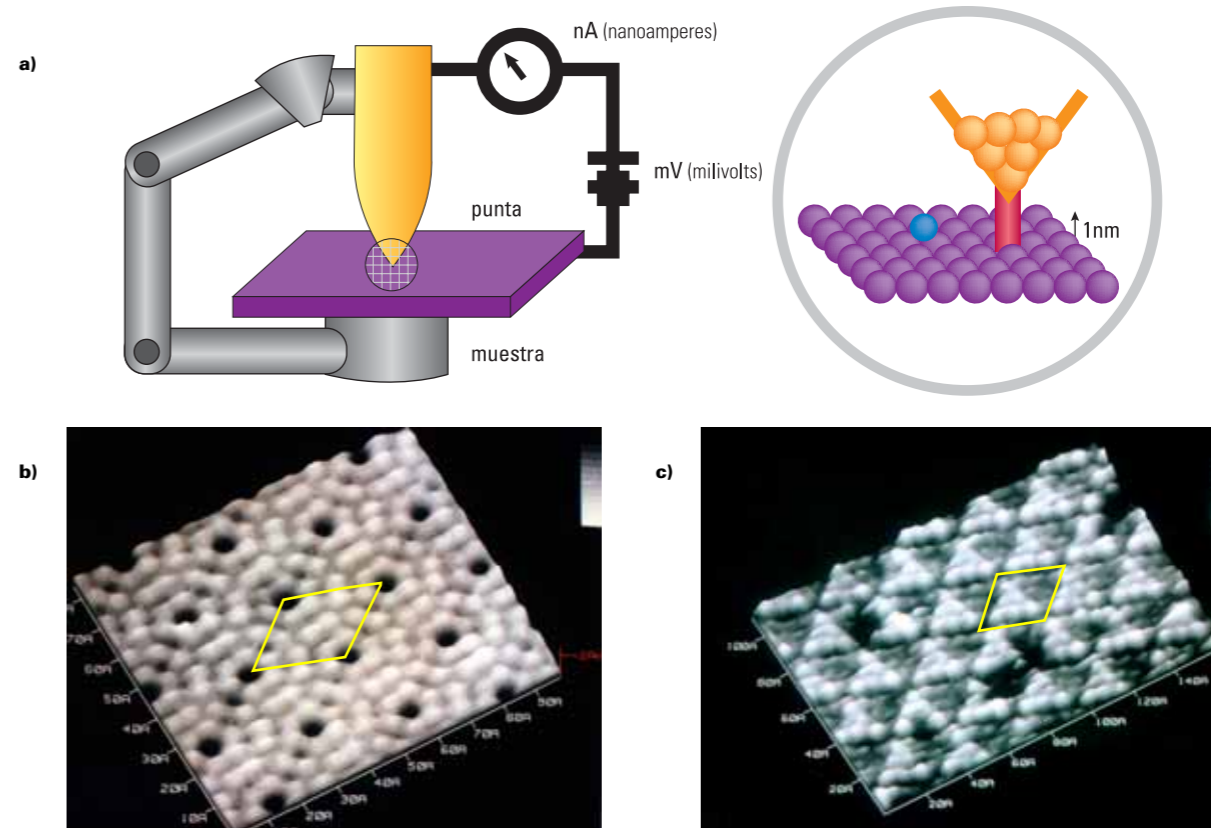


Figura 1. a) Esquema de funcionamiento del microscopio de efecto túnel (STM); el círculo a la derecha muestra en forma ampliada la punta próxima a la superficie. b) Imagen de una superficie de silicio obtenida con la punta polarizada positiva. c) Ídem anterior con la punta polarizada negativa.

rencias de potencial eléctrico en pequeños movimientos. En el modo usual de trabajo, al tiempo que la punta se desplaza sobre la superficie la electrónica asociada al instrumento controla su posición vertical para mantener constante la corriente. Al graficar la posición vertical en función de la posición lateral se obtiene una primera imagen de la topografía. A pesar de que la interpretación de estas imágenes no es siempre directa, se trata de un aparato excepcional porque en ciertas circunstancias permite 'ver' los átomos individualmente. Su invención le valió al alemán Gerd Binnig y al suizo Heinrich Rohrer el premio Nobel de Física de 1986. La figura 1(b) de la página anterior, muestra el resultado de pasar la punta del STM polarizada positiva sobre la superficie de un cristal de silicio cortado paralelo a los planos (111). Las regiones de mayor brillo corresponden en este caso a las posiciones de los átomos de silicio de la última capa. El rombo amarillo dibujado sobre la imagen corresponde a la celda unidad, es decir al área mínima cuya repetición reproduce toda la superficie. Del conocimiento de la estructura cristalina en el interior uno esperaría ver 49 átomos en esta celda unidad. Sin embargo, como se aprecia claramente en la figura, en la superficie real hay solo 12, que se ubican además en posiciones diferentes a las esperadas. Un estudio más profundo revela que también en las dos capas por debajo de la última hay importantes cambios en las posiciones de los átomos. Si en la super-

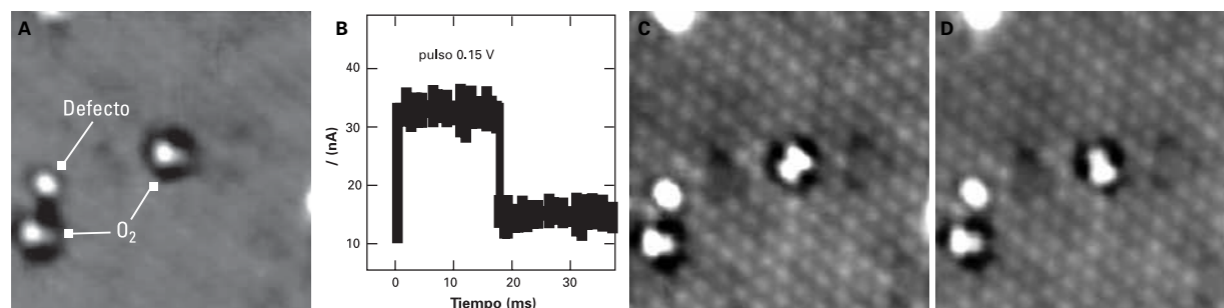


Figura 2. A) Imagen STM de dos moléculas  $O_2$  adsorbidas sobre una superficie de platino; una de las moléculas está en el centro y la otra en el borde de la imagen, cercana a un defecto. B) Corriente túnel cuando se aplica una fuerte tensión (0,15 volts) con la punta posicionada sobre un átomo de la molécula del centro; a aproximadamente 20 milisegundos de aplicada la tensión la corriente cae porque la molécula ha rotado a la posición que se muestra en el panel C). Repitiendo la operación la molécula rota nuevamente volviendo a la orientación original o yendo a la tercera orientación que se muestra en el panel D). La parte inferior de la figura muestra esquemáticamente las tres orientaciones posibles. (Tomado de BC Stipe *et al.*, *Science*, vol. 279, p. 1907.)

ficie ideal, o no reconstruida como suele llamarse, dos átomos equivalentes estaban a una distancia de 0,384nm, en la superficie real, o reconstruida, esta distancia es siete veces mayor, por lo que la reconstrucción se llama (7x7). Este ejemplo permite apreciar la extraordinaria resolución lateral del STM, la que literalmente permite 'ver' los átomos uno a uno.

Espectacular como es, el STM tiene sus limitaciones. Las tres más importantes son: i) no 've' lo que está debajo de la última capa, ii) no puede identificar el tipo de átomo que está viendo, y iii) las regiones de mayor brillo pueden no corresponder a las posiciones de los átomos o pueden indicar erróneamente la altura. Este último punto se debe a que la corriente túnel depende no solo de la distancia a la superficie sino también de la estructura electrónica en la región analizada. Por ejemplo, la parte (c) de la figura 1 muestra el resultado de pasar la punta, ahora polarizada negativa, sobre la misma superficie de la parte (b). En este barrido, 6 de los 12 átomos de la celda unidad aparecen más brillantes que los otros, lo cual podría ser interpretado como que están más altos. La realidad es que los 12 átomos están a la misma altura y que lo que produce el cambio de brillo son pequeñas diferencias de la estructura electrónica en las dos mitades de la celda unidad.

Además de su excepcional resolución lateral, el STM es único en su capacidad de interactuar con los átomos o moléculas de la superficie.

Además de 'ver' a los átomos es posible 'tocarlos', e inclusive 'agarrarlos'. Usando convenientemente el potencial de la punta se pueden despegar átomos de la superficie, trasladarlos y luego depositarlos en otra parte. O darles un sutil empujón y luego observar cómo se mueven. La figura 2 muestra cómo se puede hacer rotar una molécula de oxígeno ( $O_2$ ) adsorbida sobre una superficie de platino (Pt). Los paneles A, C y D presentan sendas 'fotos' de una región de la superficie de aproximadamente 3,5 nanómetros de lado. Se observan dos moléculas de  $O_2$ , una en el centro de la imagen y otra en un borde cercana a un punto brillante identificado como un defecto. Las imágenes de los paneles C y D, tomadas con mejor resolución, permiten ver claramente los átomos de la superficie con su simetría hexagonal. Cuando un átomo o molécula se adsorbe sobre una superficie 'elige' su sitio de adsorción en base a las interacciones que sus electrones establecen con los de la superficie. En este caso el sitio preferido es el hueco que se forma entre tres átomos de Pt. La molécula se adsorbe con uno de sus átomos casi arriba de uno de Pt (posición 'on top') y el otro casi arriba de la unión de dos átomos de Pt (posición 'puente'); el centro de la molécula queda así casi en el centro del hueco formado por los tres átomos de Pt. La molécula no está perfectamente plana sobre la superficie sino que el átomo en la posición 'on top' está levemente más alto que el otro, por lo que aparece un poco más brillante. En la parte inferior de la figura se muestra que existen tres orientaciones que son totalmente equivalentes. El experimento se realiza a temperatura suficientemente baja como para que una vez adsorbida la molécula no cambie de orientación. Pero ahora el STM se puede usar como herramienta para inducir las rotaciones; para ello basta aproximarse con la punta al átomo de oxígeno en la posición 'on top' y aplicar una tensión negativa relativamente alta. El panel B muestra que la corriente entre punta y superficie cae bruscamente luego de un cierto tiempo de aplicada la tensión (aproximadamente 20 milisegundos en este caso). Si ahora se retira la punta y se hace una 'foto' se descubre que la corriente cayó porque la molécula rotó a una de las otras dos orientaciones (panel C). Si se repite el procedimiento anterior se puede hacer volver la molécula a la posición original (panel A) o ir a la tercera orientación (panel D). Estudiar la dependencia de estas rotaciones con la posición de la punta y con la tensión aplicada permite conocer muchos detalles de los modos de vibración rotacionales y, eventualmente, conocer cómo la molécula llega a disociarse, un paso decisivo para la oxidación de la superficie.

La figura 3 ilustra sobre el uso de una técnica que es sensible también a los átomos de la última capa y que además puede identificar las especies químicas

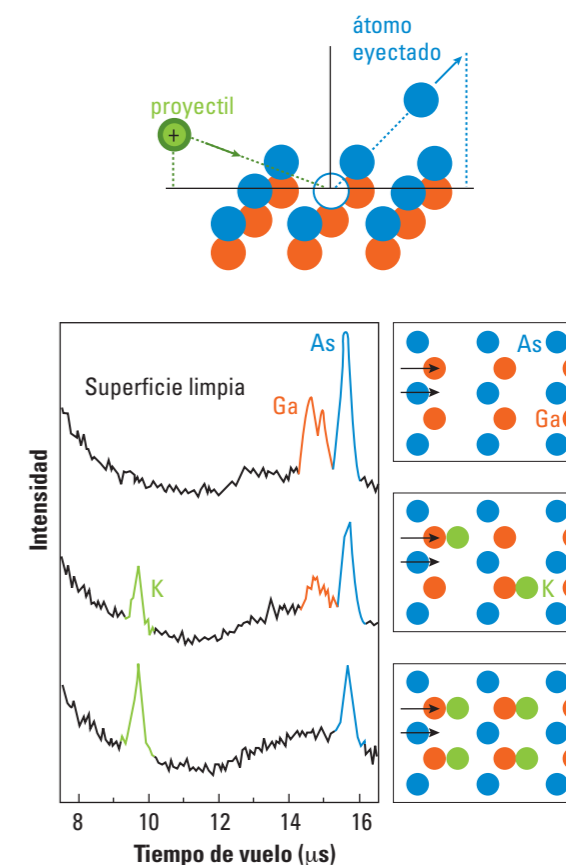
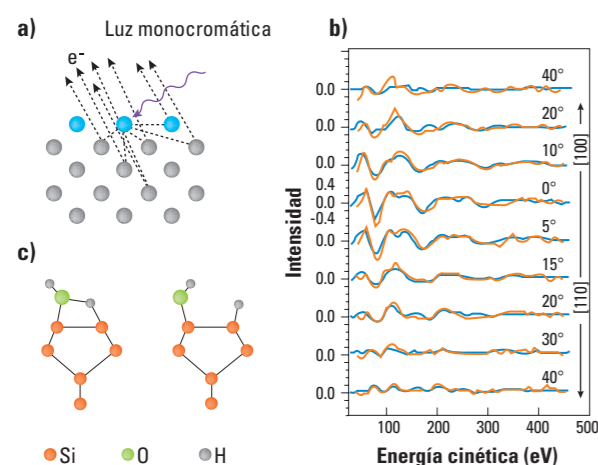


Figura 3. Experimento de emisión de átomos de la superficie inducido por bombardeo con iones. El panel superior muestra un esquema del experimento. Los tres espectros de tiempo de vuelo corresponden a una superficie de arseniuro de galio limpia y con cubrimientos crecientes de potasio. Los paneles a la derecha muestran las posiciones de los átomos; las flechas indican la dirección de incidencia de los proyectiles.

presentes. El ejemplo corresponde a la oxidación de una superficie de arseniuro de galio cortada paralela a los planos (110) usando potasio (K) como promotor. Con las continuas reducciones de escala de los dispositivos, los métodos de oxidación tradicionales, que usan altas presiones y temperaturas, resultan inadecuados porque tienden a producir interfases difusas. Una alternativa que se ha explorado en los últimos años es la oxidación a baja temperatura usando un elemento alcalino (los de la izquierda de la tabla periódica con facilidad para ceder electrones) como promotor. Un dato esencial para entender cómo procede la oxidación es saber dónde se ha adsorbido el promotor (el K en nuestro ejemplo). En la superficie del GaAs hay cadenas en zig-zag de átomos de Ga y de As. La distancia entre átomos en la cadena es de 0,244nm y entre cadenas de 0,565nm. Cada átomo de Ga, lo mismo que cada átomo de As, tiene cuatro orbitales electrónicos que intervienen en las ligaduras,

dos saturados con sus vecinos de la cadena, uno saturado con el vecino en el plano inferior y uno no saturado apuntando hacia el vacío y perpendicular al eje de la cadena. Se espera que el álcali venga a saturar estos enlaces sueltos, pero no está claro si preferirá los del Ga, los del As, o ambos. Para saber dónde se sitúan los átomos de K se hace incidir un haz de iones, típicamente de un gas noble para minimizar problemas de contaminación, de energía definida y en dirección perpendicular a las cadenas formando un cierto ángulo con la superficie. Se analizan luego los átomos eyectados también en la dirección normal a las cadenas y a un ángulo respecto de la superficie independiente del anterior (ver panel superior de la figura). La idea es que los iones incidentes chocarán con los átomos de la superficie enviando algunos hacia el interior del sólido y otros hacia el vacío. Entre estos últimos, aquellos emitidos en la dirección del detector tendrán una energía bien precisa determinada por el ángulo de incidencia del proyectil, el ángulo del detector, la energía del proyectil y el cociente entre su masa y la del proyectil. Como los tres primeros parámetros son datos del experimento, queda una relación directa entre la energía del átomo eyectado y su masa. Así, un pico en el espectro de energía de los átomos eyecta-



dos corresponderá a una tal masa y esta a su vez a un tal tipo de átomo. En la práctica, para incluir en el análisis tanto los átomos neutros como los cargados, en lugar de la energía se mide el tiempo de vuelo (cuánto tardan en viajar desde la muestra al detector), el cual también tiene una relación directa con la masa. El espectro superior de la figura 3, medido en la superficie limpia, muestra sendos picos correspondientes a los átomos de Ga y de As; en realidad el pico del Ga se compone de dos picos, uno para cada isótopo (dos isótopos coinciden en el número de protones y electrones pero difieren en el de neutrones). En los espectros siguientes, correspondientes a la superficie con un cubrimiento creciente de K, crece el pico de K, decrece el pico de Ga hasta desaparecer y se mantiene más o menos constante el pico de As. Esto indica sin más que los átomos de K se adsorben vecinos a los átomos de Ga. Variando los ángulos de incidencia del proyectil o de salida de los átomos de la superficie es posible, mediante efectos de bloqueo, determinar en forma precisa la posición de los átomos de K.

Finalmente describiremos un ejemplo usando fotoemisión. La fotoemisión es la emisión de electrones inducida con luz. Albert Einstein explicó este fenómeno en 1905, cuando aún trabajaba en la oficina de patentes de Berna y por ello recibió el premio Nobel de Física en 1921. Si se usan rayos X (convenientemente monocromatizados para que tengan energía bien definida) la fotoemisión se produce principalmente desde los niveles internos de los átomos. Por ello el espectro de energía de los electrones emitidos se compone esencialmente de picos muy angostos a energías que son características de cada tipo de átomo. Esto permite saber qué especies químicas están presentes y, a partir de las intensidades de los picos, determinar las concentraciones de las mismas. Si se aísla y estudia uno de estos picos se observa que su intensidad tiene pequeñas (a veces grandes) oscilaciones cuando se cambia la energía de los fotones o la dirección de emisión. Esto se debe a un fenómeno de interferencia cuántica que en este caso toma el nombre de difracción de fotoelectrones. La figura 4(a) muestra los distintos caminos que puede seguir el electrón desde el átomo emisor hasta el detector (situado fuera de la figura). Clásicamente la intensidad a medir en el detector sería la suma de las probabilidades de que el electrón siga cada camino. Cuánticamente, sin embargo, lo que se debe sumar es la amplitud de probabilidad de cada camino (un número complejo) y luego tomar el módulo cuadrado de esta suma. Al variar la energía del fotoelectrón (cambiando la energía de los fotones) o la dirección de emisión (cambiando el ángulo del detector) cambian esencialmente las fases relativas de las amplitudes de probabilidad, esto cambia la interferencia y por lo tanto la intensidad. Lo interesante para nuestro propósito es

que esta interferencia contiene la información de las posiciones relativas del átomo emisor y sus vecinos.

En la figura 4(b) se muestran resultados obtenidos durante la adsorción de agua (H<sub>2</sub>O) sobre una superficie de silicio cortada paralela a los planos (100) y con una reconstrucción (2x1). Este es el paso inicial de la llamada oxidación 'húmeda' de la superficie, un proceso usado en la fabricación de diversos dispositivos electrónicos. En la superficie de Si no reconstruida cada átomo del último plano debería tener dos enlaces saturados con sus vecinos del plano inferior y dos no saturados apuntando hacia el vacío. Sin embargo, se logra una situación de menor energía cuando pares de átomos vecinos se acercan entre sí saturando, cada uno de ellos, uno de sus dos enlaces sueltos; esto origina la reconstrucción (2x1), en la que todos los átomos de la superficie se han agrupado formando pares (dímeros) y en la que hay solo un enlace suelto por átomo. Por su parte, en la molécula de H<sub>2</sub>O los átomos de H están a aproximadamente a 0,1nm del O y dispuestos formando un ángulo H-O-H de 104,5°. Cada enlace OH contiene el único electrón del H y un electrón del O; los restantes 4 electrones del O están en orbitales no ligantes en la parte opuesta de la molécula. La figura 4(c) muestra esquemáticamente cómo la molécula se parte durante la adsorción, quedando un oxidrilo OH adsorbido sobre un Si y un H adsorbido sobre el otro Si del dímero. El experimento consiste en la medición de la intensidad del pico de fotoelectrones del primer nivel (1s) del O en función de la energía de los fotones, para varias direcciones de emisión. Los resultados de la figura 4(b) permiten ver claramente las oscilaciones de la intensidad, particularmente marcadas a ángulos polares cercanos a cero.

Para conocer las posiciones de los átomos se procede de la siguiente manera. Sobre la base de un modelo matemático de la fotoemisión y la posterior dispersión en los vecinos cercanos al emisor se calculan las intensidades a cada energía y dirección de emisión. En estos cálculos la posición del átomo emisor y las de algunos de sus vecinos se usan como variables de ajuste para lograr el mejor acuerdo con las intensidades medidas. Este procedimiento permite determinar las posiciones de estos átomos con gran precisión. En la figura 4(c) se puede apreciar el grado de acuerdo con el experimento que se logra usando las posiciones óptimas de los átomos. Este análisis enseña, por ejemplo, que el átomo de O está a 0,167nm del átomo de Si más cercano, y que el eje de la unión O-Si forma un ángulo de 19° con la vertical a la superficie.

Los casos que hemos descrito son naturalmente solo una pequeña muestra de los problemas que suelen presentarse en la preparación de sistemas nanoestructurados. Nos han servido para describir algunas de

las técnicas disponibles para determinar en forma cierta y precisa las posiciones de los átomos. Entre las técnicas no descritas merecen mencionarse las de difracción de rayos X rasantes, de átomos de He y de electrones lentos (conocida como LEED, por *Low Energy Electron Diffraction*), todas ellas muy poderosas y precisas aunque aplicables solo cuando existe un perfecto orden en toda la superficie. RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) es una técnica muy usada para caracterizar el crecimiento de multicapas. Además, y volviendo al STM, existen sendas versiones de este, de fuerza atómica y de fuerza magnética, que sirven para estudiar aisladores y sistemas con propiedades magnéticas, respectivamente. CH



**Guillermo Zampieri**  
Doctor en Física; Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo.  
Profesor Asociado, Instituto Balseiro, UNC.  
Investigador en el Centro Atómico Bariloche, CNEA.  
Investigador Independiente, CONICET.  
zamp@cab.cnea.gov.ar  
<http://cabcat1.cnea.gov.ar/~colato/grupos/superficies/superficies.htm>



**Esteban Gayone**  
Doctor en Física, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo.  
Jefe de Trabajos Práctico, Instituto Balseiro.  
Investigador Asistente, CONICET.  
gayone@cab.cnea.gov.ar  
<http://cabcat1.cnea.gov.ar/~colato/grupos/kevtrito/kevtrito.html>



**Hugo Ascolani**  
Doctor en Física, Instituto Balseiro.  
Investigador independiente, CONICET.  
ascolani@cab.cnea.gov.ar  
<http://cabcat1.cnea.gov.ar/~colato/grupos/superficies/superficies.htm>

#### Lecturas sugeridas

- BINNIG G, ROHRER H, 1985, *Investigación y Ciencia*, vol. 109.  
Sobre el funcionamiento del STM ver también:  
<http://nobelprize.org/physics/educational/microscopes/scanning/>  
Y para más información sobre difracción de fotoelectrones se puede visitar el sitio:  
[http://www.phys.au.dk/~philip/q1\\_04/surflec/node42.html](http://www.phys.au.dk/~philip/q1_04/surflec/node42.html)