

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 606**

51 Int. Cl.:

G01Q 60/16 (2010.01)

G01Q 30/12 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2010 PCT/DE2010/001004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO11026464**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2010 E 10763589 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2473858**

54 Título: **Procedimiento para la medición de la interacción de fuerzas que se ocasiona por una muestra**

30 Prioridad:
03.09.2009 DE 102009039840

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2019

73 Titular/es:
**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)
52425 Jülich , DE**

72 Inventor/es:
**TEMIROV, RUSLAN;
WEISS, CHRISTIAN y
TAUTZ, FRANK, STEFAN**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 701 606 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la medición de la interacción de fuerzas que se ocasiona por una muestra

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la medición de la interacción de fuerzas que se ocasiona por una muestra, en especial para un microscopio de túnel de rastreo, así como a un microscopio de túnel de rastreo.

Estado de la técnica

10 El microscopio de túnel de rastreo (STM) y su modo de función son conocidos y entendidos generalmente. Debido a sus particularidades de construcción, el microscopio de túnel de rastreo alcanza resoluciones locales laterales en el intervalo de hasta 0,1 Å, y permite de este modo la visualización de nanoestructuras mediante topografía y/o densidad de estado electrónica en la zona de electrones de valencia.

15 El microscopio de fuerza de rastreo (AFM) utiliza la interacción de fuerzas entre una punta y una muestra para el diagrama de la superficie de la muestra. Al contrario que en el caso de STM, en el caso de AFM existe una variedad de diferentes formas de construcción y modos de operación, que se diferencian entre sí en el tipo de detección de fuerza. Esta variedad refleja los intentos de mejorar la resolución de AFM en la zona de resolución atómica, lo que resulta extremadamente complicado de modo desfavorable.

En todos los casos de microscopía de fuerza de rastreo se utiliza como magnitud de regulación la fuerza o una magnitud derivada de la misma, para accionar un bucle de alimentación. Los más importantes modos de operación convencionales son:

a) El AFM:

20 Una punta que está montada en el extremo de una viga blanda como un denominado voladizo se conduce sobre la muestra en contacto (modo de contacto) o sin contacto (modo sin contacto), midiéndose la fuerza de interacción como flexión del voladizo. La forma de construcción común del AFM estático es el AFM de viga, en la mayor parte de los casos con detección óptica de la flexión de voladizo.

b) El modo de pulsación:

25 Este modo se puede emplear en diferentes formas de construcción. Una punta oscila sobre una superficie, y en este caso entra siempre en contacto con la misma.

c) El modo sin contacto:

30 En este caso se mide la interacción entre punta y muestra, sin que ambas entren en contacto. En este caso, el sensor se hace oscilar el sensor frecuentemente para impedir un "puente de contacto". Esto se denomina también AFM dinámico. En el caso de AFM dinámico se emplean cuatro sensores de fuerza diferentes: voladizo, sensor Qplus, sensor de aguja y diapasón, pudiéndose dividir éstos a grosso modo en dos categorías, según se accionen por vía mecánica o eléctrica. Se mide el desplazamiento de frecuencia o amplitud del sensor de fuerza. Una ventaja importante de todas las citadas características del AFM es la posibilidad de medir sin límite en muestras no conductoras.

35 En los últimos años se han hecho los más diversos esfuerzos para mejorar la resolución lateral de AFM, hasta una resolución (sub)atómica, o bien submolecular. Hasta el momento, la más exitosa por esta vía es la microscopía de fuerza de rastreo, que ocasiona desfavorablemente un gasto técnico elevado en comparación con STM.

40 Por otra parte, un inconveniente de la microscopía de túnel de rastreo es la sensibilidad química deficiente, que conduce a que los objetos y estructuras superficiales moleculares se pueden ciertamente representar en el intervalo de magnitudes hasta un Angström, pero no se pueden identificar químicamente o por otra vía.

En resumen, el STM convencional ofrece un gasto experimental menor que el AFM dinámico de alta resolución, aunque desfavorablemente sin información química. El AFM dinámico de alta resolución ofrece a su vez más informaciones sobre la superficie de la muestra que el STM, entre otras por vía química, pero con un gasto experimental y técnico más elevado de modo desfavorable.

45 Temirov et al., en "A novel method achieving ultra-geometrical resolution in scanning tunnelling microscopy", New Journal of Physics, tomo 10 (2008), 053012, XP20137768, y el documento WO2009/062331 A2, describen un

procedimiento para la investigación de una muestra con un microscopio de túnel de rastreo, empleándose una molécula de hidrógeno como agente de contraste.

Tarea y solución

5 Por lo tanto, es tarea de la invención poner a disposición un procedimiento para la medición de la interacción de fuerzas que se ocasiona por una muestra.

La tarea se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1. De las reivindicaciones referidas a ésta resultan configuraciones ventajosas.

Objeto de la invención

10 El procedimiento prevé la medición de la interacción de fuerzas que se ocasiona por una muestra. En este caso, una punta se aplica a presión contra la muestra con una tensión Bias, y se conduce a la muestra a una distancia tan reducida que entre la punta y la muestra fluye una corriente mensurable. Durante el procedimiento según la invención se forma un sensor y un transformador de señal S en la zona de interacción de fuerzas. El sensor y el transformador de señal S modifican la corriente que fluye a través del contacto punta-muestra en función de la intensidad de la interacción de fuerzas. El procedimiento se realiza en la proximidad inmediata de la muestra, o bien 15 la punta. Muestra y punta serán preferentemente electroconductores, o bien al menos semiconductores.

20 En una configuración de la invención, esta microscopía de fuerza de rastreo y de túnel de rastreo se combinan de un nuevo modo reduciendo ésta el sensor y el transformador de señal S a dimensiones nanoscópicas, y colocándose en el contacto punta-muestra, preferentemente de un microscopio de túnel de rastreo. Éste combina determinadas ventajas, tanto de AFM como también de STM. En este caso, de dimensiones nanoscópicas indica esencialmente menos de 1 nanómetro. Se identificó que un sensor y transformador de señal S nanoscópico, influenciado a través de la interacción de fuerzas a medir, insensible de por sí frente a la fuerza de largo alcance que parte de la muestra, de manera desfavorable, configura de manera muy compleja la resolución atómica con sensores macroscópicos, como se emplean en AFM.

25 Se identificó que la detección de corriente en el microscopio de túnel de rastreo posibilita una resolución lateral superior y, por lo tanto, también en la microscopía de fuerza es ventajosa una transformación de señal de la señal de interacción de fuerza en una señal de corriente ya en la zona del contacto punta-muestra. Según la invención, se entiende por una punta cualquier elemento que represente un centro de interacción definido respecto a la interacción de fuerzas con la muestra, y en el que se concentre la corriente que fluye entre punta y muestra en el caso de aplicación de una tensión.

30 La tarea se soluciona configurándose el sensor S simultáneamente como un transformador de señal, que transforma la señal de interacción de fuerza en una señal de corriente. Ésta se mide a continuación, por ejemplo con ayuda de un montaje electrónico de STM convencional. En este caso, el sensor y transformador de señal S sigue las modificaciones de la interacción de fuerzas, que parten de la muestra, hasta el intervalo (sub)atómico y el intervalo intermolecular de fuerzas de enlace. Debido a la estructura química atómico-geométrica de la muestra, el sensor, 35 como transformador de señal, transforma ventajosamente modificaciones presentes en señales de corriente mensurables.

En tanto se repita el procedimiento en diferentes posiciones laterales de la muestra, se posibilita la elaboración de mapas de interacción de fuerzas. De este modo se identifica ventajosamente la estructura química atómico-geométrica de la muestra y/o enlaces intermoleculares.

40 Ya que el sensor y transformador de señal S son modificables, o bien influenciados mediante la acción de fuerzas, éste puede modificar la corriente a través del contacto punta-muestra como resultado de la modificación o influencia. La modificación de una corriente que fluye entre la punta y una muestra se puede medir de manera relativamente sencilla con muy buena resolución local, hasta dimensiones atómicas. Por el contrario, el gasto de medición mecánica de interacciones de fuerza según el estado de la técnica, a modo de ejemplo en un microscopio de fuerza 45 de rastreo, es claramente mayor. Según la invención, reduciéndose la interacción de fuerzas en una modificación de corriente a través del contacto punta-muestra, también su medición se reduce a la medición de una corriente y, por consiguiente, se traslada al dominio en el que existe un instrumental relativamente sencillo para mediciones con alta resolución local, como por ejemplo el microscopio de túnel de rastreo. Por lo tanto, en el procedimiento según la invención, el sensor y transformador de señal S es no solo un sensor puro, que absorbe la interacción de fuerzas, 50 sino también un verdadero transformador de señal (transductor), que traduce esta modificación en la modificación de una corriente.

5 El sensor y transformador de señal S se puede formar in situ en el contacto punta-muestra de un STM. El STM presenta los medios para la medición de la corriente modificada por el sensor S. Éste absorbe la corriente en un punto X, Y de la muestra. A continuación se puede repetir el procedimiento mediante rasterización, siempre que se puedan elaborar incluso mapas de interacción de fuerzas completos de muestras a base de corriente de resolución local. Esto es el fundamento de la imagen de contraste atómico-geométrico químico y/o de la interacción intermolecular de la muestra.

10 Se pueden utilizar diversas vías de transformación de señal. La transformación de señal se puede efectuar, por ejemplo, influyéndose sobre el sensor y transformador de señal S bajo la acción de la fuerza, por ejemplo mediante deformación elástica, o mediante una tensión, o mediante una modificación del terreno de potencial, o mediante un mecanismo diferente, y esto conduce a una modificación, en especial de la conductancia diferencial del contacto punta-muestra. Esto es ventajoso, ya que la conductancia diferencial de un nanocontacto depende muy sensiblemente de las propiedades de este contacto.

15 En este caso, el contacto punta-muestra no está limitado a una relación exponencial entre corriente y distancia. Asimismo, la modificación de la conductancia como función de la interacción de fuerzas según característica de sensor y transformador de señal S, puede mostrar dependencias arbitrarias, es decir, diferentes a las funcionales exponenciales. Tampoco el contacto punta-muestra está limitado al régimen de túnel. Son posibles otros regímenes de transporte, por ejemplo con un sensor a ambos lados, es decir, en contacto con punta y muestra, en los que, en caso dado, una parte de la corriente fluye a través del sensor.

20 La invención tampoco está limitada a un microscopio de túnel de rastreo. A modo de ejemplo, en un contacto de rotura se produce también un sistema de punta y muestra en el sentido de la invención, en el que es empleable la invención. En este caso, se entiende por un contacto de rotura lo siguiente: se dispone una estructura electroconductora o semiconductor en un sustrato flexible, y a continuación se flexiona este sustrato desde su plano. En este caso se forma un punto de intersección, que se estrecha cada vez más con flexión creciente, y en el que la estructura se desgarr finalmente en dos partes separadas entre sí eléctricamente. Si ahora se reduce la flexión, un centro de interacción definido de la primera parte se aproxima cada vez más a la otra parte, hasta que finalmente puede fluir una corriente eléctrica entre ambas partes. Por regla general, ambas partes tienen un centro de interacción definido, y ambos centros de interacción se aproximan entre sí cuando se reduce la flexión. Una parte con un centro de interacción es una punta en el sentido de esta invención, la otra parte es la muestra.

30 En otro acondicionamiento de la invención, el sensor y transformador de señal S se adsorbe, se condensa y/o se resublima en el contacto punta-muestra.

35 En otro acondicionamiento ventajoso de la invención, la punta se conduce a la muestra en un microscopio de túnel de rastreo (STM). Entonces no solo es controlable la distancia entre punta y muestra hasta dimensiones subatómicas, sino que la punta se puede rasterizar también lateralmente sobre la muestra con precisión comparable. De este modo es posible no solo medir la interacción de fuerzas en un lugar, sino también registrar la distribución espacial de esta interacción de fuerzas. Esta distribución se puede representar como imagen, que contiene el mismo tipo de información que una imagen registrada con un microscopio de fuerza de rastreo (ATM), pero con gasto técnico claramente menor según la invención. Por ejemplo, si el sensor S se aproxima a la muestra tanto que reaccione a la repulsión de Pauli, resultan imágenes que reflejan la estructura química atómico-geométrica de la muestra, o incluso enlaces intermoleculares de una muestra a investigar, con resolución inigualable.

40 Por consiguiente, la invención pertenece, entre otros, al campo de la microscopía de máxima resolución con procedimientos de sonda de rastreo. La invención describe el procedimiento y un microscopio de túnel de rastreo. El sensor de interacción de fuerzas nanoscópico, que actúa simultáneamente como transformador de señal S, proporciona imágenes de microscopio de fuerza de objetos moleculares y estructuras superficiales atómicas de otros objetos condensados, con resolución inigualable en el STM hasta la fecha. En este caso destaca claramente el contraste atómico-geométrico químico. En este caso, el sensor y transformador de señal S permanece inalterado como verdadero medio contraste.

El procedimiento permite la identificación de objetos de escala nanoscópica por medio de su estructura química atómico-geométrica. Por lo tanto, la invención representa una nueva variante de microscopía de fuerza, que puede proporcionar fuerzas cuantificables en principio.

50 En otra configuración ventajosa de la invención, la punta y la muestra se disponen en posición coplanar sobre un sustrato. A modo de ejemplo, la punta se puede conducir entonces a la muestra modificándose la flexión del sustrato desde su plano. Una disposición coplanar de punta y muestra se puede realizar, a modo de ejemplo, en un contacto de rotura como se describe anteriormente. Con esta configuración se pueden estudiar de manera especialmente y

rápida las propiedades del material de la estructura, si se debe estudiar solo el comportamiento del material en un centro de interacción lo menor posible, y la distribución espacial de este comportamiento carece de importancia.

5 En una configuración especialmente ventajosa de la invención se forma un sensor y transformador de señal S, que porta al menos una parte de la corriente que fluye entre punta y muestra, y cuya conductancia es variable a través de la interacción de fuerzas. La inductancia puede ser variable, a modo de ejemplo, mediante modificación de la distancia efectiva del sensor a la muestra. Ésto se puede realizar, a modo de ejemplo, seleccionándose un sensor que es deformable a través de la interacción de fuerzas. La distancia efectiva a la muestra tiene una influencia especialmente determinante sobre la corriente soportada por el sensor, si la corriente que fluye entre punta y muestra contiene una proporción que es una corriente de túnel mecánica cuántica.

10 En una configuración especialmente ventajosa de la invención se forma un sensor y transformador de señal S, cuya influencia sobre la corriente de túnel en el contacto punta-muestra es variable a través de la interacción de fuerzas. Esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante una modificación de la posición y/o del estado de movimiento del sensor en el espacio intermedio entre punta y muestra. A modo de ejemplo, la modificación de la posición y del estado de movimiento del sensor y transformador de señal S puede modificar las propiedades electrónicas de punta y/o muestra de modo que se modifique la probabilidad de efecto túnel para electrones entre punta y muestra.

15 Por lo tanto, en una configuración especialmente ventajosa de la invención se produce un contacto de túnel entre la punta y la muestra. Se puede analizar ventajosamente en qué medida la dependencia de la conductancia de la distancia entre punta y muestra difiere de la forma exponencial. Se identificó que esta desviación se basa esencialmente en la influencia del sensor y transformador de señal S sobre la corriente a través del contacto punta-muestra, que es variable en base a la interacción de fuerzas. Esta corriente puede contener en especial una fracción que es proporcional a la interacción de fuerzas, o sigue otra dependencia funcional.

20 En una configuración especialmente ventajosa de la invención se mide la dependencia de la corriente de la tensión Bias. Se identificó que la intervención de una modificación de la interacción de fuerzas sobre la influencia del sensor y transformador de señal S sobre el flujo de corriente se puede ajustar a través de la tensión Bias. Por lo tanto, en otra configuración ventajosa de la invención, la intervención de una modificación de la interacción de fuerzas sobre la influencia del sensor y transformador de señal S sobre el flujo de corriente se puede ajustar a través de la tensión Bias. Por consiguiente, mediante variación de la tensión Bias se puede ajustar la sensibilidad del sensor y transformador de señal S por vía eléctrica. Esto es comparable con que las propiedades elásticas de la viga (voladizo), en cuyo extremo se encuentra la punta, se pueden variar continuamente por vía eléctrica en un microscopio de fuerza de rastreo (AFM). Los microscopios de fuerza de rastreo del estado de la técnica no ofrecen tal comodidad. En su lugar, a tal efecto las vigas se deben cambiar completamente, incluyendo la punta que se encuentra en las mismas, lo que requiere regularmente una intervención manual, en especial si el microscopio se encuentra en vacío extremadamente elevado. Mediante variación de la tensión Bias se puede determinar en especial aquella tensión Bias a la que aquellas propiedades de la muestra que se deben estudiar en la actual investigación están especialmente acentuadas.

35 Este conocimiento se materializa también en la configuración ventajosa de la invención, en la que la intervención de una modificación de la interacción de fuerzas sobre la influencia del sensor y transformador de señal S sobre el flujo de corriente se ajusta a través de la tensión Bias. A modo de ejemplo, con tal tensión Bias, que ha resultado ser la más ventajosa para la actual investigación bajo utilización de la configuración citada anteriormente, se puede registrar y grabar como imagen la distribución espacial de la interacción de fuerzas.

40 Ventajosamente se mide la interacción de fuerzas después de que en el circuito de corriente que comprende punta y muestra, simétricamente en torno a la tensión Bias cero para al menos un par de tensión Bias de un valor positivo y un valor negativo, se haya ajustado un máximo o un mínimo en la conductancia diferencial. Esto ha resultado ser una configuración inicial fiable, en la que se puede observar experimentalmente de manera regular una modificación de la corriente que fluye entre punta y muestra a través de la interacción de fuerzas. Por lo tanto, antes de la medición de la interacción de fuerzas se selecciona una tensión Bias con una cantidad de aproximadamente 100 mV o menor. Durante la medición de la interacción de fuerzas se selecciona preferentemente una tensión Bias con una cantidad de 40 mV o menor, preferentemente con una cantidad de 10 mV o menor, 5 mV o menor, o en especial menos de 1 mV.

45 En otro acondicionamiento ventajoso de la invención se miden la corriente, la conductancia y/o la conductancia diferencial en función de la distancia entre la punta y la muestra. Por regla general, las propiedades de la muestra, o también el modo en el que tiene lugar físicamente la interacción de fuerzas entre sensor y muestra, tienen generalmente una influencia en el modo en el que la corriente, la conductancia y/o la conductancia diferencial dependen de la distancia entre punta y muestra. Para reconstruir estas propiedades, o también el tipo de interacción de fuerzas, en especial se pueden medir simultáneamente varias de las citadas dependencias con la distancia.

- 5 En la invención se forma un sensor y transformador de señal S, que comprende una molécula constituida por dos átomos, preferentemente del mismo elemento. A tal efecto se puede seleccionar en especial hidrógeno (H o H₂) o deuterio (D o D₂) o helio o CO como material para el sensor y transformador de señal S. En otra configuración especialmente ventajosa de la invención, el sensor y transformador de señal S comprende átomos o moléculas con cubierta cerrada, ya que éste puede polarizar los electrones en la punta y/o la muestra.
- 10 En una configuración especialmente ventajosa de la invención, el sensor y transformador de señal S está constituido al menos en parte por un gas, que se conduce a la punta y/o a la muestra, mientras que ésta está a una temperatura menor que la temperatura de condensación, adsorción y/o resublimación del gas. Este procedimiento es entonces aplicable especialmente si la punta es componente de un microscopio de túnel de rastreo en la puesta en práctica del procedimiento. El microscopio se encuentra generalmente en vacío extremadamente elevado. Antes de la puesta en funcionamiento del microscopio, generalmente es necesario preparar tanto la muestra como también la punta con procedimientos agresivos, que desgastan el material, que podrían retirar un sensor aplicado previamente. Disponiéndose solo un gas en la punta y/o la muestra fría, éste se acumula en la misma en forma líquida o sólida, o se adsorbe en la misma en forma de moléculas separadas de átomos respectivos. Estas acumulaciones se emplean como sensor y transformador de señal S para la investigación de la muestra. Por consiguiente, el sensor y transformador de señal S formado es un sensor que se produjo in situ tras la limpieza de la muestra y la punta y, por lo tanto, no se retiró a través de esta limpieza, por el contrario que sensores convencionales. En este caso, en especial es posible que el gas se acumule en muchos puntos en la punta y/o la muestra, y forme el sensor y transformador de señal S en el contacto punta-muestra.
- 15 En otra configuración especialmente ventajosa de la invención se forma un sensor y transformador de señal S mientras que éste se fisisorbe a la punta y/o la muestra. En ésta se forma el sensor y transformador de señal S, ya que, mediante modificación de su posición en el contacto punta-muestra y/o su estado de movimiento, éste puede reaccionar sensiblemente a modificaciones de la interacción de fuerzas, y puede seguir convenientemente a la punta, también en el caso de desplazamiento lateral de la punta contra la muestra.
- 20 En otra configuración ventajosa de la invención se forma un sensor y transformador de señal S que posee una compresibilidad elevada en forma sólida y/o líquida, por ejemplo, realizándose fuertes oscilaciones en el punto cero, ya que entonces su estado de movimiento reacciona sensiblemente a la modificación del potencial de interacción ante la muestra. En otra configuración especialmente ventajosa de la invención se forma un sensor y transformador de señal S en especial a través de un gas, cuya adsorción en las superficies frías de la punta y la muestra es autoajustable. De este modo se impide que se produzca una cobertura demasiado grande de punta y/o muestra con gas condensado o resublimado, y ésta influya desfavorablemente sobre la formación de un sensor y transformador de señal S efectivo. En una configuración muy especialmente preferente de la invención, el sensor y transformador de señal S tiene un lugar de adsorción bien definido en el contacto punta-muestra, ya que de este modo se puede formar un sensor y transformador de señal S estable.
- 25 Por medio del sensor y transformador de señal S se puede efectuar una medición de fuerza cuantitativa según la invención calibrándose el sistema sensor-transformador de señal con ayuda de una simulación teórica. Alternativamente, el sensor y transformador de señal S se puede calibrar mediante empleo único de un AFM dinámico. Con este fin, el sensor se coloca en la punta de un AFM dinámico, con el que se mide simultáneamente la corriente de túnel.
- 30 Mediante la invención se ha conseguido ventajosamente por primera vez unir un microscopio de túnel de rastreo para la identificación de fuerzas con el microscopio de túnel de rastreo de resolución local propia elevada.
- 35 El microscopio de túnel de rastreo comprende una punta, que se puede aplicar a presión contra la muestra con una tensión Bias y conducir a la muestra a una distancia tan reducida que entre la punta y la muestra puede fluir una corriente. El microscopio de túnel de rastreo presenta ventajosamente un sensor y transformador de señal S para una interacción de fuerzas ocasionada por una muestra. El sensor y transformador de señal S modifica al menos una parte de la corriente que fluye a través del contacto punta-muestra en función de la interacción de fuerzas.
- 40 El microscopio de túnel de rastreo presenta de por sí los medios para la medición de la corriente en función de las interacciones de fuerza que parten de la muestra. No obstante, por medio del sensor y transformador de señal S se posibilitan por primera vez imágenes detalladas de la estructura atómico-geométrica química.
- 45 De modo especialmente ventajoso, el microscopio presenta una resolución lateral de 0,01 nm o mejor. Éste presenta los medios para transformar los conjuntos de datos X, Y de corriente en figuras de contraste atómico geométrico químico de la muestra en función de la interacción de fuerzas. Por lo tanto, tiene una sensibilidad química, con la que se pueden diferenciar entre sí, por ejemplo, moléculas orgánicas por medio de su estructura atómico-geométrica química. Además, se pueden visibilizar y analizar interacciones intermoleculares. A tal efecto, el microscopio de

túnel de rastreo presenta un sensor y transformador de señal S, que está adsorbido, condensado y/o resublimado, o bien fisisorbido en la punta y/o la muestra.

Parte descriptiva especial

5 A continuación se explica más detalladamente el objeto de la invención por medio de seis figuras, sin limitar el objeto de la invención de este modo.

Muestran:

La Fig. 1: una comparación entre una imagen tomada según STM convencional (a) y el procedimiento de resolución sensitivo químicamente según la invención (b, c) en el ejemplo de una molécula modelo.

10 La Fig. 2: línea característica IU y conductancia diferencial dI/dU en la imagen de una molécula modelo durante el procedimiento según la invención.

La Fig. 3: estructuras químicas de adsorbatos orgánicos, que se tomaron con el procedimiento según la invención y el contraste atómico geométrico químico (STHM). Imágenes de STHM de

a) dianhídrido de ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico (PTCDA) adsorbido sobre Au(111),

15 b) pentaceno/Ag(111),

c) ftalocianina de Sn/Ag(111).

Las imágenes a – c se representan junto con la respectiva fórmula estructural.

20 d) Una capa de moléculas de PTCDA Molekülen sobre Au(111). La estructura molecular (negro) incluyendo los átomos de oxígeno (círculo gris) está recogida en la figura. Las flechas 1-6 marcan zonas en las que aparece un contraste elevado. Este contraste se puede asociar a enlaces por puentes de hidrógeno con los vecinos próximos.

Parámetros de imagen:

a) $1,3 \times 0,7 \text{ nm}^2$, distancia constante, $V_b = -5 \text{ mV}$, medida con D_2 como sensor y transformador de señal S

25 b) $1,5 \times 0,6 \text{ nm}^2$, distancia constante, $V_b = -3 \text{ mV}$, D_2 como sensor y transformador de señal S

c) $1,5 \times 1,5 \text{ nm}^2$, distancia constante, $V_b = -5 \text{ mV}$, medida con H_2 como sensor y transformador de señal S

d) $3,2 \times 3,2 \text{ nm}^2$, distancia constante, $V_b = -10 \text{ mV}$, D_2 como sensor y transformador de señal S. Todas las imágenes se representan como se miden y generan con WSXM como programa.

30 La Fig 4: dependencia con la cobertura y la tensión Bias del contraste atómico geométrico químico (STHM).

a) Conexión entre la imagen convencional de LDOS y el contraste atómico-geométrico químico (STHM) en el caso de coberturas reducidas de D_2 como sensor y transformador de señal S.

35 b) - e) Imágenes de 64×64 píxeles, $1,3 \times 1,3 \text{ nm}^2$ dI/dV -STHM a distancia constante, obtenidas a partir de los datos espectroscópicos, medidos a través de PTCDA/Au(111) con D_2 como sensor y transformador de señal S. En cada píxel de la imagen se registró un espectro dI/dV , en este caso se utilizó la técnica lock-in (amplitud de modulación 4 mV, frecuencia 4,8 kHz, tiempo de registro para un espectro 1 s). El mínimo (círculo negro) y el máximo (círculo blanco) de conductividad diferencial se indica en cada imagen en unidades de quantum de conductividad G_0 . Los valores de conductividad negativos son ocasionados por picos de conductividad agudos.

f) Espectros dI/dV medidos en los puntos representados en b). En el lado derecho se representan los espectros como se midieron. En el lado izquierdo se representa el promedio sobre los círculos gris claro, o bien oscuro (diámetro 3 píxeles $3 \text{ Pixel} \approx 1 \text{ \AA}$) en b). Las zonas nítidas con ruido más allá de 20 mV son los picos de conductividad que se asocian a la excitación de la molécula de D_2 a partir del contacto.

5
La Fig. 5: dependencia con la distancia de la conductividad del contacto y del contraste atómico-geométrico químico (STHM).

a) Espectros dI/dV medidos en el centro de PTCDA sobre Au(111) con D_2 , a diferentes distancias entre punta y muestra (amplitud de paso 0,1 \AA), registrados con detección lock-in (modulación de 10 mV, frecuencia 2,3 kHz). Las zonas con rectángulos grises destacan el pico de conductividad.

10
b) Conductividad diferencial medida en el centro de PTCDA sobre Au(111) con D_2 con una punta que se aproxima a una tensión Bias fija de -5mV (línea gris) y 120-130 mV (línea negra). Para las líneas negras se promediaron cuatro espectros medidos: $\frac{dI}{dV}(-130 \text{ mV}, z) + \frac{dI}{dV}(-120 \text{ mV}, z) + \frac{dI}{dV}(120 \text{ mV}, z) + \frac{dI}{dV}(130 \text{ mV}, z) / 4$. Se extrajeron puntos de datos (puntos negros y grises) de las regiones que se representan sombreadas en a). La conductividad excedente se calcula como diferencia de la curva negra y gris.

c) Curvas de conductividad excedente como en b), pero la punta se aproxima a diversos lugares en la molécula en este caso. Las posiciones se representan en el color correspondiente y mediante flechas en el dibujo de la molécula.

20
d) Imágenes atómico-geométricas químicas (STHM-) de PTCDA/Au(111) medidas con D_2 a diferentes distancias, que se indican mediante los triángulos en c). Parámetros de imagen: $1,3 \times 1,3 \text{ nm}^2$, distancia constante, $V_b = -5 \text{ mV}$. Escalas de conductividad I/V (de negro a blanco):

$$1) 5 \times 10^{-4} < G/G_0 < 3 \times 10^{-3},$$

$$2) 3 \times 10^{-5} < G/G_0 < 3 \times 10^{-3},$$

25 $3) 5 \times 10^{-5} < G/G_0 < 5 \times 10^{-3},$

$$4) 6 \times 10^{-5} < G/G_0 < 6 \times 10^{-3},$$

$$5) 7 \times 10^{-5} < G/G_0 < 7 \times 10^{-3},$$

$$6) 2 \times 10^{-4} < G/G_0 < 2 \times 10^{-2}.$$

30
La Fig. 6: Estructura modelo y función del contacto muestra-punta. El contacto está constituido por una punta de metal noble aguda (véase tipo T en la Fig. 6a, constituido por 6 círculos) y la superficie del sustrato SU (gris), sobre la que está adsorbida una molécula cíclica aromática (negro). Adicionalmente se forman moléculas de H_2 o D_2 (círculo blanco) dentro del contacto, que se mantiene a una temperatura de 5-10 K. En la Fig. 6 b) a d), éstas actúan como sensor y transformador de señal S. Las cavidades de fisiorción en las que están unidos H_2 o D_2 se representan mediante zonas de color gris oscuro alrededor de las moléculas de gas. La dependencia z del potencial enlazante se representa en el lado derecho de cada contacto, indicándose en negro los estados básicos.

40
a) Si la distancia entre punta y muestra es $> 10 \text{ \AA}$, en punta y muestra se pueden fisiorber dos moléculas por separado. La muestra posee una serie de lugares de adsorción, uno de estos lugares de adsorción está en el centro de un anillo C_6 . En la punta se adsorbe una molécula cerca de su Apex. A1, A2 y B son distancias de enlace de equilibrio, que se suman para dar $\approx 10 \text{ \AA}$. En tal configuración, la corriente de túnel es demasiado reducida para ser medida en nuestro sistema.

45
b) A distancias entre 10 \AA y 7 \AA , los potenciales de adsorción de punta y muestra se unen para dar una cavidad, que enlaza una única molécula de gas. El contacto está en el régimen en el que se aumenta la conductividad (régimen I en la Figura 5b).

c) A distancias entre 7 Å y 6,5 Å se reduce el volumen enlazante. Mediante la repulsión de Pauli intensificada se polarizan los electrodos (principalmente la punta) y se reduce su densidad de estado (DOS) localmente, esto se indica mediante las sombras de color gris oscuro en la punta.

5 d) En comparación con c), la punta se mueve en un punto sobre el PTCDA, en el que domina una densidad electrónica elevada debido al enlace C-C. La repulsión de Pauli aumentada se representa en el diagrama de potencial. Esto conduce a un bloqueo más fuerte y a una mayor polarización de la punta. De este modo se forma el contraste atómico-geométrico químico (STHM).

e) A distancias entre punta y muestra < 6,5 Å, el sensor se desestabiliza, ya que la molécula de H₂ o D₂ escapa del contacto.

10 El sensor y transformador de señal S se forma in situ en la punta de un STM de baja temperatura. A tal efecto se puede emplear el procedimiento indicado en el documento WO2009/062631 A2 y en "A novel method achieving ultra-geometrical resolution in scanning tunnelling microscopy", New Journal of Physics, Band 10 (2008), 053012, XP20137768, de R. Temirov et al.

Producción del sensor y transformador de señal S en el contacto punta-muestra del STM

15 El siguiente procedimiento proporciona el dispositivo del microscopio de túnel de rastreo según la invención, cuyo funcionamiento posibilita una resolución química atómico-geométrica de muestras. El dispositivo según la invención se denomina también STHM (Scanning tunnelling hydrogen microscopy), como ya anteriormente y en lo sucesivo.

20 En un microscopio de túnel de rastreo de baja temperatura, con una temperatura básica por debajo de la temperatura de condensación del gas empleado, la punta de túnel se coloca en el contacto de túnel con la superficie de la muestra mediante la aproximación general del microscopio y, en caso dado, se retira para el siguiente paso por medio de la piezocerámica z.

25 Mediante un dispositivo apropiado, preferentemente un conducto capilar, el gas se introduce inmediatamente en el contacto de túnel, de modo que comienza a condensar en las superficies frías de la muestra, o bien de la punta, hasta que modifica finalmente las propiedades del contacto de túnel después del tiempo t_1 tras comienzo de la alimentación de gas, de modo que las imágenes de STHM se pueden registrar con el contraste químico atómico-geométrico. Después del tiempo $t_1 + \Delta$ (con $0 \leq \Delta < t_1$) se concluye la alimentación de gas en el contacto de túnel.

Para determinar este momento t_1 se aplica el siguiente procedimiento:

30 1) Se coloca la punta en el contacto de túnel con la superficie a través de la piezocerámica z a una tensión de túnel U ajustada, hasta que la corriente de túnel alcanza el valor teórico I ajustado. El par de valores (U, I) define una distancia d determinada de la punta a la muestra (distancia de túnel). Ésta depende de las características de la muestra, de la punta, y de la posición lateral de la punta sobre la muestra.

2) Se abre el bucle de retroalimentación (Feed-Back-Loop).

35 3) Se registran líneas características IU o espectros dl/dU en la zona aproximadamente U=-100 mV bis 100 mV a un intervalo apropiado de pocos segundos a minutos. Durante este tiempo también se puede condensar gas en las superficies frías del microscopio de túnel de rastreo.

Tras el tiempo t_1 , la línea característica IU y el espectro dl/dU se modifican. Esto señala una modificación del contacto de túnel. En la Fig. 2 se muestran en la parte superior líneas características típicas y espectros antes y después de la modificación.

40 Indicadores fiables del estado del túnel de contacto, que permite el contraste atómico-geométrico químico, son los picos de conductancia negativa diferencial que apuntan hacia abajo, que aparecen distribuidos simétricamente alrededor de la tensión de túnel 0 mV en los espectros dl/dU. Las tensiones de túnel U_{ND} , a las que se presentan los mismos, varían entre aproximadamente 10 y 50 mV, en casos menos frecuentes hasta 100 mV y por encima. Para determinadas distancias de túnel d, los picos también pueden apuntar hacia arriba.

45 Tras la modificación de las líneas características IU y los espectros dl/dU se pueden registrar imágenes de STHM. Con este fin, la punta se rasteriza lateralmente sobre la muestra a una tensión de túnel U reducida. Se pueden emplear dos modos de funcionamiento de STM: el modo de corriente constante (constant current mode) y el modo de distancia de contraste (constant height mode).

- Las imágenes de STHM con contraste atómico-geométrico químico muestran un contraste mejorado frente al STM convencional (véase la Fig. 1). Para la optimización de las imágenes, tanto ahora como también habitualmente en STM, la tensión de túnel U y el valor teórico de corriente I se pueden variar ahora en el modo de distancia constante para obtener un resultado de imagen óptimo para la muestra respectiva, la punta y el microscopio respectivo. Otro parámetro que se puede combinar con la imagen es la geometría de la punta de túnel. La optimización de imágenes de STHM también puede modificar ulteriormente las líneas características de IU y los espectros dI/dU .
- Del mismo modo, con el contraste atómico-geométrico químico se pueden registrar imágenes mediante empleo del procedimiento de la denominada representación espectroscópica de derivaciones de la corriente de túnel I tras la tensión de túnel U .
- Si se pierden el contraste químico atómico-geométrico de STHM y las líneas características IU y los espectros dI/dU del STHM, mediante nueva rasterización simple en la superficie de la muestra se puede recuperar el contraste químico atómico-geométrico de STHM junto con las líneas características IU y los espectros dI/dU del STHM en un intervalo de tiempo de segundos a minutos. Si ambos no retornan espontáneamente, se puede dosificar de nuevo gas en el túnel de contacto, como se describe anteriormente.
- Si se pierde el contraste químico atómico-geométrico STHM, pero las líneas características IU y los espectros dI/dU del STHM permanecen, el contraste químico atómico-geométrico STHM se puede recuperar mediante optimización de la geometría de la punta de túnel.
- Mediante modificación de la tensión de túnel U se puede cambiar la conexión entre el contraste de STM electrónico y el contraste de STHM químico atómico-geométrico con la frecuencia deseada. Para tensiones de túnel U con $-|U_{NDC}| < U < |U_{NDC}|$ (zona 2 en la Fig. 2) se observan imágenes no convencionales, observándose el contraste químico atómico-geométrico de STHM más claro a tensiones de túnel $U \approx 0$ con $|U| \ll |U_{NDC}|$. En la zona $-|U_{NDC}| < U < |U_{NDC}|$ con $U \neq 0$ y $|U| \approx |U_{NDC}|$, las imágenes pueden contener una abundante información original sobre la superficie de la muestra. Para tensiones de túnel $U < -|U_{NDC}|$ o $U > |U_{NDC}|$ (zona 1, Fig. 2) se observan imágenes convencionales del contraste de STM electrónico.
- Una conexión de la tensión de túnel U entre las zonas 1 y 2 permite la comparación directa de la estructura química atómica-geométrica y electrónica de la misma superficie de muestra. Las imágenes de la estructura electrónica y química atómica geométrica se pueden registrar también en paralelo mediante conexión de la tensión de túnel U entre las zonas 1 y 2 en cualquier punto de la imagen.
- La cantidad de dosificación óptima del gas empleado, es decir, la cantidad de sustancia puesta a disposición, que conduce al mejor contraste químico atómico-geométrico de STHM posible, depende del microscopio empleado, del dispositivo de dosificación empleado y del ambiente que rodea a ambos, por ejemplo escudos de refrigeración presentes eventualmente, cámara (de vacío), etc. Éstos se deben determinar solo una vez y proporcionan entonces resultados fiables para la respectiva estructura en experimentos ulteriores.
- Los valores de tensión de túnel U y de corriente de túnel I , o bien de la tensión de túnel U y de la distancia de túnel d , óptimos para el contraste atómico-geométrico químico (modo de corriente constante), dependen del microscopio, de la punta de túnel y de la muestra. Todos los valores de U e I , que permiten imágenes de STM electrónicas convencionales, se pueden emplear como valores iniciales para STHM. Si para una determinada combinación de microscopio, punta de túnel y muestra son conocidos valores optimizados, el rasterizado en el modo de STHM según la invención se puede comenzar directamente con estos valores.
- Los resultados de la Fig. 1 y de la Fig. 2 se obtuvieron de la siguiente manera. Se empleó un microscopio de túnel de rastreo de vacío extremadamente elevada-baja temperatura con criostatos en baño de ^4He y dos escudos de refrigeración cerradas. El escudo de refrigeración externa se mantuvo a 77 K, la interna a 4,2 K en una cámara de vacío extremadamente elevado, Fabrikat Createc.
- El dispositivo de dosificación comprende una entrada de gas con válvula de dosificación accionada a mano en la cámara de vacío extremadamente elevado, en la que se encuentran los escudos de refrigeración y el microscopio. La punta se retira por medio de la piezocerámica z , de modo que la válvula de gas se puede accionar sin que se produzca una colisión de la punta en el accionamiento mediante sacudida mecánica. Si se garantiza que el accionamiento de la válvula conduzca a una interferencia mecánica, la punta se puede dejar también en el contacto de túnel durante el paso siguiente.
- Durante el proceso de dosificación, las bombas están desconectadas de la cámara de vacío extremadamente elevado. La válvula de dosificación se abre hasta que la presión medida en la cámara de vacío extremadamente elevado aumenta al valor p . Durante el proceso de dosificación, en ambos escudos de refrigeración están abiertas

compuertas de aproximadamente 5 mm de diámetro, de modo que el gas puede circular libremente al microscopio. La válvula de dosificación se cierra inmediatamente después del tiempo t_1 .

Tras el cierre de la válvula de dosificación, la punta de túnel se conduce en el contacto de túnel con la muestra por medio de la piezocerámica z.

5 Para la Fig. 1 se considera en especial: $p=3 \times 10^{-8}$ mbar, $t_1=1$ min. Como gas se empleó deuterio (D_2). La muestra es PTCDA/Ag(111).

(a) Imagen de corriente constante de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ con contraste de STM electrónico convencional, registrada con $I=1$ nA, $U=-0,340$ V.

10 (b) Imagen dI/dU a distancia constante de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ de la superficie de la muestra de (a), registrada con el modo de contraste químico atómico-geométrico de STHM. La imagen se registró con deuterio (D_2). Antes del registro de la imagen se llevó la punta de túnel, con una tensión de túnel de $U=-0,010$ V y una corriente de túnel $I=1$ nA, al contacto de túnel con la superficie de la muestra. Tensión de túnel en el registro de la imagen $U=0$ mV. La imagen se registró con un amplificador lock-in (amplitud de modulación 4 mV, frecuencia de modulación 626 Hz). En el ángulo superior izquierdo se muestra la estructura atómica calculada de PTCDA/Ag(111).

15 (c) Corte ampliado de (b), $1 \times 1,5 \text{ nm}^2$.

(d) Fórmula estructural de las moléculas de PTCDA representadas PTCDA.

Para la Fig. 2 se considera en especial:

$p=6,4 \times 10^{-9}$ mbar, $t_1=6,5$ h. Como gas se empleó hidrógeno (H_2). La muestra es PTCDA/Ag(111). PTCDA es dianhídrido de ácido 3, 4, 9, 10-perilentetracarboxílico.

20 Las líneas características en la sección de imagen superior de la Figura 2 están desplazadas verticalmente sobre el eje Y hacia abajo en los siguientes valores: línea característica a = 0 pA, línea característica b = 200 pA, línea característica c = 400 pA, línea característica d = 600 pA, línea característica e = 800 pA. En la sección de imagen inferior de la Figura 1 se muestran las estructuras dI/dU igualmente desplazadas. Los espectros b-e están desplazados verticalmente sobre el eje Y hacia abajo. Todos los espectros b-e no desplazados muestran el valor del espectro a no desplazado a tensiones Bias menores que -50 mV y mayores que + 50 mV.

30 La línea característica superior a y el espectro superior a se han registrado antes de la entrada de hidrógeno. La línea característica b y el espectro b se registraron en el tiempo t_1 (véase más arriba). La línea característica c y el espectro c se registraron en t_1+22 min. La línea característica d y el espectro de se registraron a t_1+80 min. La línea característica e y el espectro e se registraron a t_1+14 h. Todas las curvas se registraron centralmente sobre una molécula de PTCDA. Antes de la medición de los espectros se estabilizó la punta de túnel a $U=-0,340$ V, $I=0,1$ nA.

2. Identificación del sensor de fuerza y del transformador de señal S

Como resulta de los siguientes datos, la acción del sensor y transformador de señal es también la de un medio de contraste.

35 El procedimiento según la invención se introduce, por ejemplo mediante condensación de hidrógeno molecular (H_2) o deuterio (D_2) en el paso de túnel frío (por ejemplo <10 K) de un STM de vacío extremadamente elevado. La adsorción del gas modifica bruscamente el contraste durante la rasterización (véase la Fig. 4a). En coberturas reducidas, éstas modificaciones son inestables y el contraste de STM normal se recupera espontáneamente tras un tiempo breve. Si la cantidad de gas sobre la superficie se aumenta ulteriormente, el contraste modificado se puede ajustar durante un tiempo arbitrariamente largo.

40 En el nuevo modo STHM (STHM=scanning tunnelling hydrogen microscopy) se analizaron moléculas orgánicas complejas que estaban adsorbidas sobre superficies de metal noble, en especial oro y plata (Fig. 3 a-d). El contraste obtenido corresponde a la estructura química atómico-geométrica. En la Fig. 3d) se representan además los enlaces intermoleculares por medio de microscopía STHM. Las mediciones en este modo no son sensibles a la densidad de estado local (LDOS), que se representa normalmente con el STM. La Fig. 3 muestra la empleabilidad universal del
45 procedimiento según la invención.

La caracterización espectroscópica del contacto en presencia del gas adsorbido, tanto como función de la tensión Bias (espectros de diferente conductividad) como también de la distancia punta-muestra, es la clave del entendimiento del mecanismo de representación atómico-geométrico químico. Para determinar si determinadas características en los espectros de conductividad diferencial (dI/dU) se relacionan con el modo de representación STHM, los espectros dI/dU se registraron con una punta estática, es decir, que no rasteriza lateralmente, sobre un retículo con 64x64 puntos sobre una molécula de PTCDA individual. En la Figura 4f) se pueden ver dos espectros típicos. Éstos muestran fuertes desviaciones del comportamiento lineal I(U), que son una característica distintiva de contactos de escala nanométrica en presencia de H₂ o D₂; su apariencia específica es una huella dactilar del estado en el que se encuentra el contacto. El cubo de datos dI/dV (X, Y, V) que se registró de este modo posibilita generar imágenes de dI/dU en cualquier tensión Bias arbitraria (véase la Fig. 4b) - e)). De la Fig. 4 se pueden deducir dos cosas: en primer lugar el contraste atómico-geométrico químico generado mediante H₂ (D₂) es un mapa lateral de conductividad diferencial del contacto de túnel a tensión Bias cero (Fig. 4a)). En segundo lugar, las Figuras 4b) - d) muestran que el contraste atómico-geométrico químico desaparece si se sobrepasa un valor crítico de tensión de túnel (aproximadamente 40 mV en el presente caso); este efecto se cubre con la posición de picos nítidos, que apuntan hacia abajo (o arriba), que aparecen distribuidos simétricamente en torno a la tensión de túnel 0 mV en los espectros dI/dU. Estos mínimos o máximos nítidos en la conductividad diferencial se abrevian a continuación como picos dI/dU.

Los datos en la Fig. 4 proporcionan además informaciones importantes sobre el contacto. El hecho de que la imagen estática en la Fig. 4a) coincida con la imagen rasterizada en la parte superior de la Fig. 3a) demuestra que el correspondiente mecanismo de representación se basa en un contacto en el equilibrio estructural. El contraste atómico-geométrico químico es dependiente en especial de la dirección y la velocidad de rasterización. Esto muestra que todos los procesos implicados son rápidos en la escala de tiempo del experimento. La Fig 4f) muestra además que el estado de equilibrio del contacto, como se representa mediante la apariencia especial del espectro de conductividad, se modifica de punto a punto en la muestra.

De los datos resulta la siguiente imagen. La adsorción de gas modifica las propiedades del contacto punta-muestra, de modo que su conductividad reacciona a la estructura atómica-geométrica química (en contrapartida a LDOS) de la muestra. Esto tiene lugar mediante formación del sensor y transformador de señal S en el contacto punta-muestra. Si la punta se rasteriza sobre la muestra, el contacto modificado con gas responde a modificaciones laterales de la estructura de la muestra, mediante modificación de su estado de equilibrio, con el sensor contenido en el mismo. De este modo, el contacto "siente" la estructura superficial con el sensor S contenido en el mismo. El estado de equilibrio modificado varía la conductividad (la tensión Bias cero). En este caso, las informaciones sobre las características de la muestra se transforman en una señal de conductividad, que se puede medir fácilmente con el STM. De este modo en el contacto modificado con gas actúa como transformador de señal.

Para analizar ulteriormente las propiedades del sensor y transformador de señal S, el contacto punta-muestra, con sensor y transformador de señal S contenido en el mismo, se caracteriza a través de una serie de espectros dI/dU, que se registraron con diferentes distancias entre punta y muestra (Fig. 5a)). A partir de esta serie de espectros se pueden generar curvas de aproximación a tensión Bias constante (puntos en la Fig. 5b)). De manera similar se registraron curvas de conductividad a tensión Bias fija, mientras que la punta se aproximó a la muestra (líneas en la Fig. 5b)). Estas curvas de aproximación coinciden con las que se extrajeron de la Fig. 5a). Sin embargo, éstas contienen más puntos de datos.

Los espectros en la Fig. 5a) muestran desviaciones marcadas del comportamiento I(U) lineal, que ya son conocidas por la Fig. 4f). La figura 5b) da a conocer que estas no linealidades están vinculadas a claras desviaciones del comportamiento exponencial, que es característico de un contacto de túnel. En contrapartida, los espectros a tensiones más allá del pico dI/dU (la posición del pico se modifica en la Fig. 4a de ± 40 mV y ± 100 mV independientemente de la distancia entre punta y muestra) son planos, y en las curvas de distancia correspondientes reaparece simultáneamente la dependencia exponencial sencilla característica del transporte de túnel. Es importante que esta reaparición de la dependencia exponencial sucede simultáneamente con la pérdida de contraste atómico-geométrico químico (Fig. 4d)-e)). Por lo tanto, los picos dI/dU se dan a conocer como puntos críticos, en los que las propiedades del contacto se modifican decisivamente. En este contexto se debe observar que, en relación con nanocontactos que contienen hidrógeno, se descubrió que los picos dI/dU se producen siempre que las moléculas de hidrógeno se excitan de estados enlazados bien definidos del contacto punta-muestra en un espectro denso de estados débilmente enlazados fuera del contacto punta-muestra a través de la corriente.

Esto evidencia por qué el contraste atómico-geométrico químico debe desaparecer. En los picos dI/dU, el hidrógeno, o alternativamente deuterio u otra molécula apropiada, se excita a partir del contacto, y un contacto vacío muestra naturalmente características de túnel simples e imágenes de LDOS convencionales.

El comportamiento no exponencial en la Fig. 5b es la clave de la imagen atómica-geométrica química. Utilizando las curvas de aproximación en la Fig. 5b) se puede representar cuantitativamente el efecto de la adsorción de H₂, o bien

D₂, extrayéndose la curva a tensión Bias reducida (0 mV) de la obtenida a tensión Bias elevada (promedio de 120 a 130mV). La curva de conductividad excedente resultante proporciona una posibilidad de medición de la amplitud del comportamiento anómalo a la tensión Bias cero, que depende del modo de representación de STHM. La Fig. 5c) muestra las conductividades excedentes para diferentes puntos en una molécula de PTCDA adsorbida en la muestra. Mientras que cada punto proporciona una curva de conductividad excedente determinada y reproducible, siempre están presentes dos tendencias opuestas. La primera aumenta la conductividad excedente con distancia punta-muestra descendente, mientras que la segunda ocasiona lo contrario (es decir, conductividad excedente creciente con distancia descendente). Según la Fig. 5b) domina la tendencia citada en primer lugar a distancias grandes (>7 Å), la última en distancias menores (7-6,4 Å). El comportamiento opuesto de las dos tendencias conduce a un máximo de conductividad excedente a 7 Å, y permite la definición de tres zonas diferentes (véase la Fig. 5b): zonas I-III).

Se muestra que la curva de conductividad excedente caracteriza completamente el sistema de contacto punta-muestra con sensor y transformador de señal contenido en el mismo, que proporciona el contraste químico atómico-geométrico. Además, ésta contiene la clave del entendimiento del modo de función del sensor y transformador de señal S.

Hidrógeno y deuterio como sensor y transformador de señal S se fisisorben en la mono- y multicapa. En superficies planas, la temperatura de desorción de multicapas de D₂ se sitúa en 8K, mientras que a una temperatura de 4,2 K no se pueden adsorber más de dos capas de H₂. Esto significa que la cobertura de H₂ o D₂ de punta y muestra se autolimitan a pocas capas en los experimentos representados. La desaparición de características inducidas por hidrógeno en los espectros a 20 ± 5 K se ocasiona posiblemente por capilaridad en el contacto entre punta y muestra.

Por lo tanto, a distancias punta-muestra de <10 Å (estimadas a partir de los experimentos), el contacto punta-muestra ofrece solo espacio para una capa de moléculas de gas, ya que la distancia de adsorción típica de hidrógeno es 3,2 Å y la distancia intermolecular en el cuerpo sólido de hidrógeno es 3,3 Å. La elevada resolución lateral de las imágenes, que se muestra en la Fig. 3, permite deducir además que se genera la imagen de una molécula de H₂ (D₂) individual, que se encuentra en el átomo pico delantero con relativa estabilidad. Esta suposición se confirma mediante (i) la elevada actividad de enlace de átomos de oro frente a D₂ (ii) los picos dI/dU, que se esperan solo si la molécula de H₂ o D₂ tiene una estructura de adsorción estable y clara dentro del contacto, y (iii) la reproducibilidad y estabilidad del propio mecanismo de representación atómico-geométrico químico.

El modo de representación atómico-geométrico químico se presenta ya con coberturas de gas relativamente reducidas, tan pronto una molécula se incluya en el contacto. Esto se puede observar de hecho (véase la Fig. 4a), mostrando la Fig. 4a también que la molécula puede desaparecer espontáneamente del contacto durante la rasterización de la muestra.

Los experimentos muestran que, en el caso de coberturas superiores, el modo de representación atómico-geométrico químico se vuelve más estable por una mayor frecuencia con la que las moléculas de H₂ or D₂ se incluyen en el contacto, y/o mediante un potencial adicional limitante, que se ejerce mediante moléculas de H₂ (D₂) adyacentes al contacto sobre la molécula de H₂, o bien D₂ central. De hecho, tal influencia de moléculas de H₂, o bien D₂ adyacentes en las modificaciones de picos dI/dU se puede leer como función del tiempo que la muestra se expone al gas, incluso si ya se ha producido el contraste atómico-geométrico (Fig. 2).

El régimen de contraste atómico-geométrico químico se puede diferenciar claramente de la imagen de monocapas empaquetadas de H₂ y D₂ condensado en sí mismo, ya que, en el presente documento, nunca se observaron capas de H₂ o D₂ entre las imágenes discutidas. De esto se puede deducir que todos los experimentos presentados se llevaron a cabo con coberturas de submonocapas de moléculas de H₂ (D₂) móviles.

La siguiente imagen del contacto punta-muestra según la oferta de gas resulta de la anterior discusión de las propiedades de adsorción de H₂ y D₂, o bien otros materiales de sensor. Tanto la punta como también la muestra enlazan moléculas de gas en su respectivo mínimo de fisisorción (véase la Fig. 6). Ya que la adsorción en la punta (tip), que está representada mediante 6 círculos, se efectúa en la proximidad del átomo pico delantero, el material de adsorción de la punta se puede considerar como cavidad casi simétrica en rotación. La muestra ofrece igualmente un gran número de lugares de adsorción. En el caso de moléculas aromáticas en la Fig. 3, un grupo de tales lugares se presenta, por ejemplo, en los centros de los respectivos anillos C₆. El potencial en estos lugares se puede considerar asimismo como cavidad casi simétrica en rotación, que puede absorber igualmente una molécula de gas individual. Durante la rasterización de la muestra a distancia correspondiente entre muestra y punta se funden las cavidades de potencial en punta y muestra (véase la Fig. 6b). El potencial resultante puede albergar solo una molécula individual entre punta y muestra.

De este modo se evidencia que una molécula de H_2 o D_2 individual en la cavidad de potencial combinada es el sensor y transformador de señal S, que es responsable del modo de representación atómico-geométrico químico. Para entender el modo de función de este sensor y transformador de señal S se discute la conductividad excedente de la Fig. 5b) y la procedencia de los tres regímenes mencionados anteriormente. La modificación repentina y no reproducible de la conductividad excedente en el régimen III tiene su origen en que la molécula se expulsa mecánicamente del contacto. Esto va acompañado posiblemente de una modificación estructural de los electrodos (es decir, punta y muestra) (Fig. 6e)). Directamente antes del abandono forzado del contacto punta-muestra (véase la Fig. 6c)), la molécula de gas se limita entre los electrodos en medida creciente. Esto tiene lugar en el régimen II. Debido a su elevada energía de punto cero (ZPM), H_2 y D_2 en forma condensada presentan una gran compresibilidad. Para la molécula individual del sensor y transformador de señal S en el contacto punta-muestra es de esperar una "compresibilidad" análogamente elevada. Si en el régimen III la molécula de H_2 o D_2 escapa del contacto, su energía de punto cero es suficientemente grande para superar la limitación lateral de la cavidad de potencial. Durante la compresión en el régimen II, la energía de punto cero ZPM de la molécula incluida aumenta constantemente debido a la repulsión de Pauli de la molécula incluida de punta y muestra. La repulsión de Pauli entre una molécula o átomo con cubierta de electrones cerrada y una superficie metálica reduce la densidad de estado localmente en un intervalo de energía reducido en torno a la energía de Fermi (véase la Fig. 6c/d). El efecto es tanto mayor cuanto mas fuerte es la repulsión de Pauli. Debido a la densidad de estado reducida en la punta y, en caso dado, en la muestra, éste conduce a una reducción de la conductividad de un contacto punta-muestra (Fig. 6c/d)).

El aumento de la conductividad excedente en el régimen I de la 5 b) se puede explicar mediante una modificación de la cavidad de potencial a la que está unido el sensor y transformador de señal S. El régimen I comienza a grandes distancias entre muestra y punta si ambas pueden enlazar respectivamente una molécula de H_2 o D_2 (véase la Fig. 6a)). En el estadio inicial de fusión de ambas cavidades de potencial se forma un potencial de cavidad doble característico a lo largo de la dirección z. En este potencial, una molécula de H_2 o D_2 individual puede saltar de uno o a otro mínimo local. Es concebible que este movimiento se acople con la corriente de electrones y aumente de este modo la conductividad del contacto punta-muestra.

Por medio de la Fig. 5d), que muestra una secuencia de seis imágenes, que se registraron a distancia descendente entre muestra y punta, el contraste atómico-geométrico químico se puede asignar claramente al régimen de repulsión de Pauli creciente (régimen II). La figura muestra claramente que se obtiene la máxima resolución en el contraste atómico-geométrico químico antes del paso de régimen II a régimen III. Se deduce que la interacción repulsiva del sensor y transformador de señal S con la muestra es la base del contraste atómico-geométrico químico.

El mecanismo de formación de contraste atómico-geométrico químico se muestra esquemáticamente también en la Fig. 6c) - d) para una molécula adsorbida en la muestra. Si la punta se conduce a altura constante sobre la muestra de un punto con menor densidad electrónica a un punto con mayor densidad electrónica, la repulsión de Pauli aumenta a través del adsorbato (en este caso representado de manera simplificada mediante un único anillo de benceno). Por consiguiente, la pared de la cavidad de potencial orientada hacia la muestra, en la que se encuentra la molécula de H_2 se hace más pronunciada, con lo cual la molécula de H_2 se desplaza aproximándose a la punta. Por lo tanto, la molécula de H_2 reacciona a la fuerza repulsiva del adsorbato como un sensor. Si la molécula de H_2 como sensor se aproxima ahora a la punta, la repulsión de Pauli entre H_2 y la punta aumenta, con la consecuencia de que la molécula de H_2 actúa ahora como transformador de señal y reduce como tal la densidad de estado electrónica en la punta mediante polarización. Esto conduce a la reducción de la conductancia en el contacto punta-muestra. Por lo tanto, el modo de contraste atómico-geométrico químico reacciona a la densidad electrónica total y, por lo tanto, se puede utilizar para visibilizar la estructura química de moléculas o enlaces entre moléculas.

En el anterior modelo, el contraste atómico-geométrico químico se produce como una modulación del contraste de LDOS convencional. Si la punta se mueve lateralmente a distancia constante respecto a un otro punto sobre la muestra, en éste se encuentra otro LDOS, y esto conduce a una conductividad de contacto de túnel modificada. En la Fig. 5b), esto conduciría a un desplazamiento de la curva exponencial. No obstante, simultáneamente se modifica el potencial en el que se encuentra el sensor y transformador de señal S. Esto conduce a una conductividad excedente diferente en el nuevo punto sobre la muestra. En tanto la modificación en la conductividad excedente sea mayor que la modificación de la conductividad de fondo inducida por LDOS, la imagen de túnel registrada es dominada por el contraste atómico-geométrico químico. En la mayor parte de los casos que se investigaron en este caso, la densidad de estado inducida por la molécula en el entorno de la energía de Fermi es reducida. Por lo tanto, es de esperar un contraste de LDOS apenas reducido. Por otra parte, en el caso de PTCA/Ag(111) existe una considerable densidad de estado inducida por la molécula en el nivel de Fermi. En este caso se espera una superposición de ambos contrastes (LDOS y atómico-geométrico químico), y esto se observa de hecho.

Se mostró que la adsorción de gases moleculares, como H_2 y D_2 , bajo condiciones apropiadas (véase sección 1 de la parte descriptiva especial) en un contacto de túnel, conduce a la formación de un sensor y transformador de señal

S de escala nanométrica, que comprende una molécula individual enlazada entre punta y muestra. El sensor y transformador de señal S reacciona a las modificaciones laterales de la parte repulsiva del potencial de adsorción de la muestra. Esta señal se transforma entonces en la señal de conductividad mediante polarización de la densidad de estado local próxima a la energía de Fermi.

- 5 El procedimiento según la invención fundamenta un nuevo paradigma para experimentos de STM. En el STM convencional, a distancias de trabajo típicas (no demasiado reducidas), la punta es un elemento pasivo, que mide la probabilidad de efecto túnel entre su posición y la muestra. Ya que la probabilidad de efecto túnel es proporcional a la densidad de estado local, de este modo se pueden obtener informaciones sobre la muestra. En el nuevo procedimiento aquí descrito, la corriente de túnel entre la punta metálica pasiva y la muestra es aún la base de la imagen. No obstante, adicionalmente se añade un elemento flexible en el contacto de túnel. Este elemento se selecciona de modo que reaccione a modificaciones laterales de una propiedad de la muestra, pero no sea el LDOS. En el presente ejemplo de STHM atómico-geométrico químico, la repulsión de Pauli local es la propiedad de muestra relevante. No obstante, en principio se puede seleccionar también cualquier otra propiedad. Debido a su flexibilidad, el sensor modifica la conductividad del contacto a través de un mecanismo de transformación de señal apropiado.
- 10
- 15 En el presente caso, esto se efectúa mediante polarización de LDOS de la punta, pero también son concebibles otros mecanismos de transformación. Es imaginable que la "microscopía de repulsión de Pauli STHM" con gas fisisorbido sea solo un ejemplo de una gran clase de nuevos métodos STM.

Es evidente que los valores indicados respecto a distancias, tensiones Bias, etc, son únicamente ejemplares y sensiblemente dependientes del propio experimento.

- 20 Como se ha mencionado, el sensor y transformador de señal S sirve como verdadero medio de contraste. El medio de contraste actúa pasivamente, es decir, no se une a la muestra.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la medición de la interacción de fuerzas que se ocasiona por una muestra, aplicándose a presión una punta contra la muestra con una tensión Bias, en especial en un microscopio de túnel de rastreo, a una distancia tan reducida que entre la punta y la muestra fluye una corriente mensurable, y se forma y se emplea en la zona de interacción de fuerzas un sensor S,
- 10 configurándose el sensor S simultáneamente como transformador de señal, que está constituido por una molécula biatómica o un átomo de helio, que modifica la corriente que fluye a través del contacto punta-muestra en función de la intensidad de interacción de fuerzas, caracterizado por que la medición cuantitativa de la interacción de fuerzas se atribuye a la medición de la corriente, calibrándose el sistema sensor-transformador de señal con ayuda de una simulación teórica, o calibrándose el sensor y transformador de señal S mediante empleo único de un microscopio de fuerza de rastreo dinámico.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la punta y la muestra se disponen en posición coplanar sobre un sustrato, pudiéndose conducir la punta en especial
- a la muestra modificándose la flexión del sustrato desde su plano, y/o
 - a la muestra en un contacto de rotura.
- 20 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se forma un sensor y transformador de señal S, que
- porta al menos una parte de la corriente entre punta y muestra, y cuya conductancia es variable a través de la interacción de fuerzas, pudiéndose modificar la conductancia en especial mediante variación de la distancia efectiva del sensor a la muestra, y/o que
 - modifica la conductancia del contacto punta-muestra como función de la interacción de fuerzas.
- 25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la corriente, la conductancia y/o la conductancia diferencial se mide, o bien se miden en función de la distancia entre la punta y la muestra, pudiéndose evaluar, en especial para la medición de la interacción de fuerzas, en qué medida la dependencia de la corriente, de la conductancia y/o de la conductancia diferencial difiere de la distancia entre punta y muestra.
- 30 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se mide la dependencia de la corriente, de la conductancia y/o de la conductancia diferencial respecto a la tensión Bias y/o por que la intervención de una modificación de la interacción de fuerzas sobre la influencia del sensor y transformador de señal S sobre el flujo de corriente se ajusta a través de la tensión Bias.
- 35 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la modificación de la corriente, de la conductancia y/o de la conductancia diferencial resultante de la interacción de fuerzas se mide como diferencia de estas magnitudes de medida a diferentes tensiones Bias.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la interacción de fuerzas se mide ajustándose un máximo o un mínimo en la conductancia diferencial en el circuito de corriente que comprende punta y muestra, simétricamente en torno a la tensión Bias cero para al menos un par de tensión Bias de un valor positivo y un valor negativo.
- 40 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, antes de la medida de la interacción de fuerzas, se selecciona una tensión Bias con una cantidad de 100 mV o menor, y/o por que durante la medición de la interacción de fuerzas se selecciona una tensión Bias con una cantidad de 40 mV o menor, preferentemente con una cantidad de 10 mV, o 5 mV, o 1 mV o menor.
- 45 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sensor y transformador de señal S se forma en la punta y/o en la muestra mediante adsorción, fisorción, condensación y/o resublimación.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se forma un sensor y transformador de señal S, que

ES 2 701 606 T3

- comprende al menos una molécula constituida por dos átomos y/o al menos un átomo o una molécula con una cubierta cerrada y/o que
 - presenta una compresibilidad y/o que
 - ejerce oscilación de punto cero.
- 5 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sensor y transformador de señal S está constituido por hidrógeno (H₂) o deuterio (D₂) o CO u otro gas ligero, como por ejemplo helio, y/o por que está constituido por un gas que se conduce a la punta y/o a la muestra mientras que ésta está a una temperatura menor que la temperatura de condensación, adsorción y/o resublimación del gas.
- 10 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se repite, o bien se repiten uno o varios de los pasos previos en diferentes posiciones laterales de la muestra para la elaboración de mapas de interacción de fuerzas, y/o por que se identifica la estructura atómica-geométrica química de la muestra y/o enlaces intermoleculares.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 – 12, caracterizado por que el microscopio de túnel de rastreo se conduce a la muestra a una distancia tal que se produce un contacto de túnel.
- 15 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 – 13, caracterizado por que el sensor se forma de modo autoajutable.

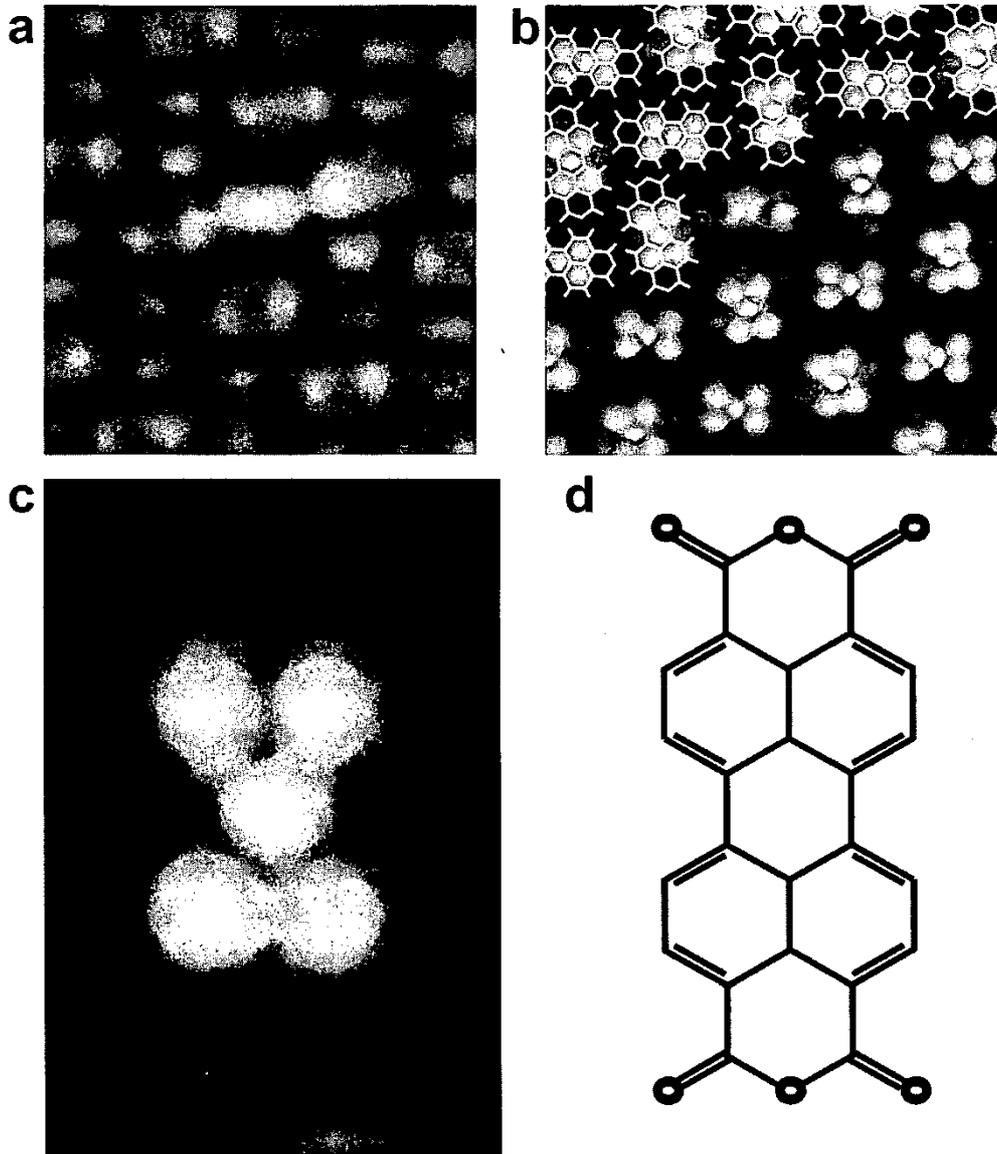


Fig. 1

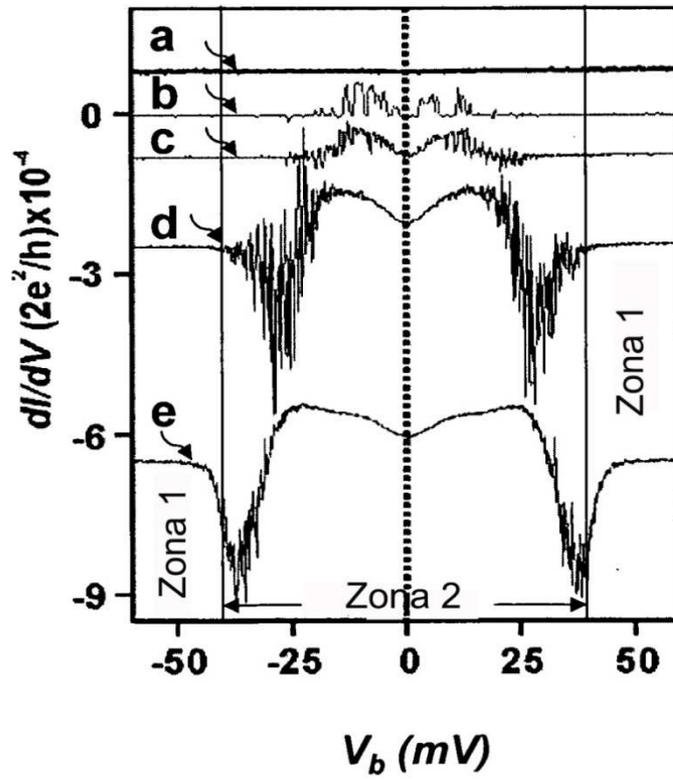
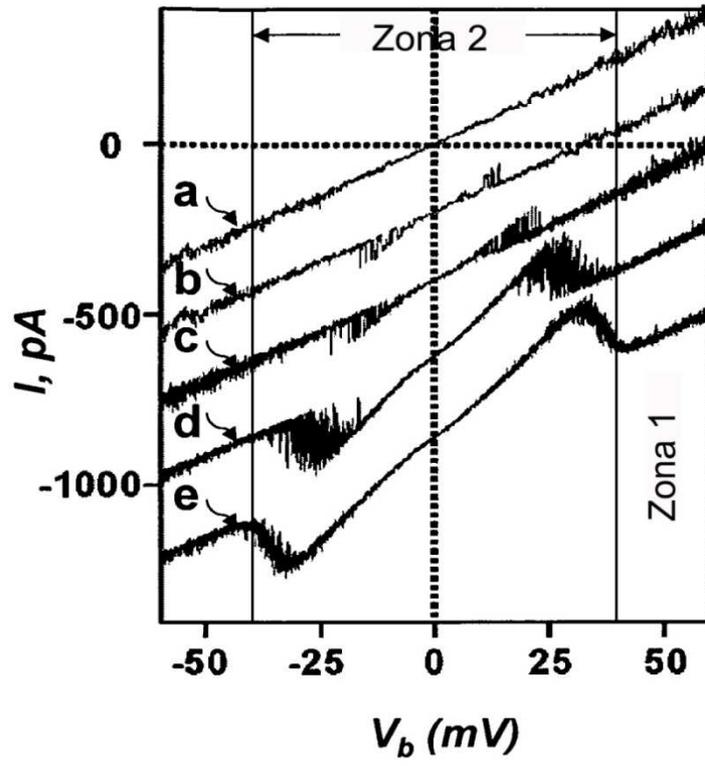


Fig. 2

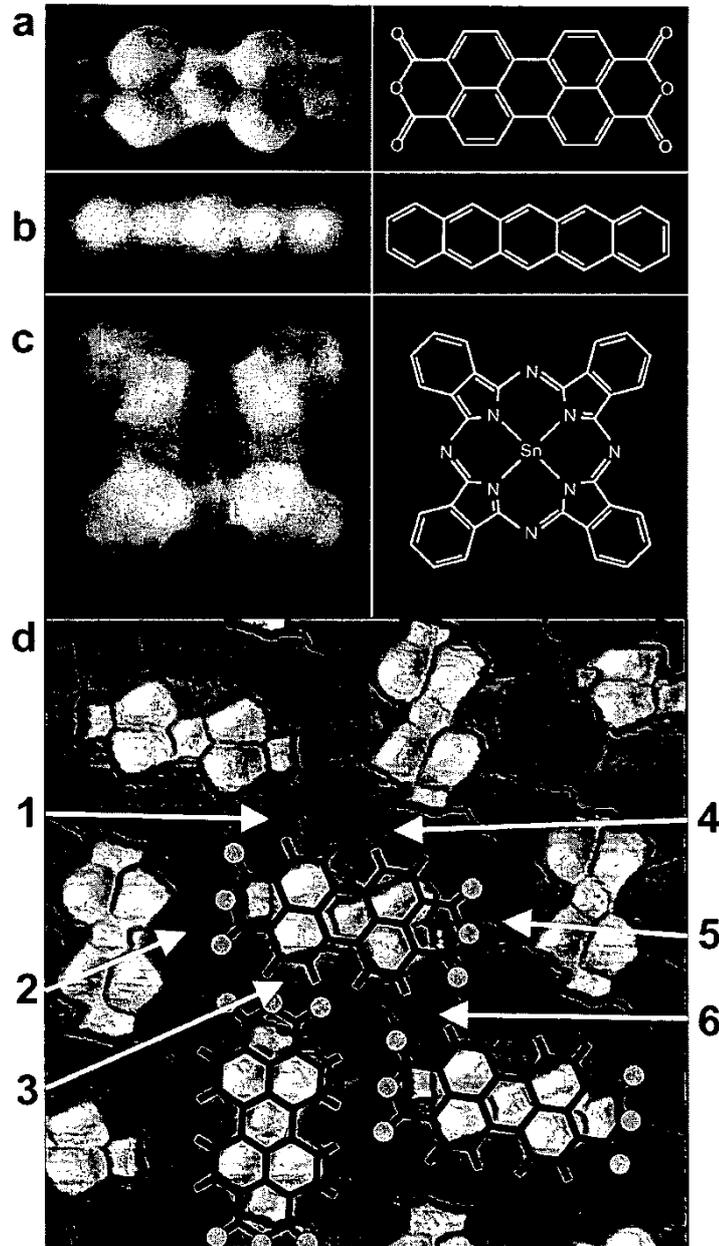


Fig. 3

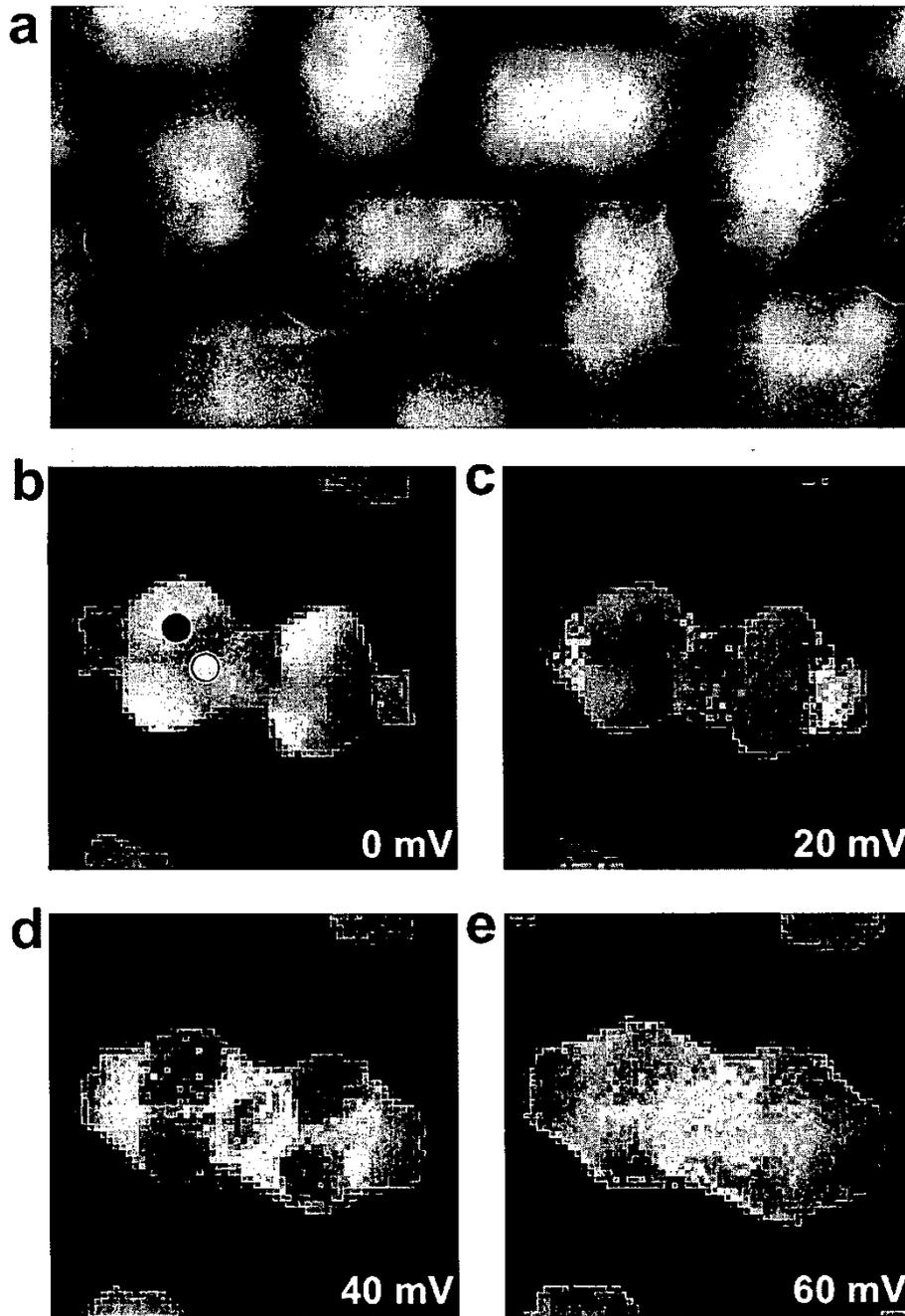


Fig. 4

f)

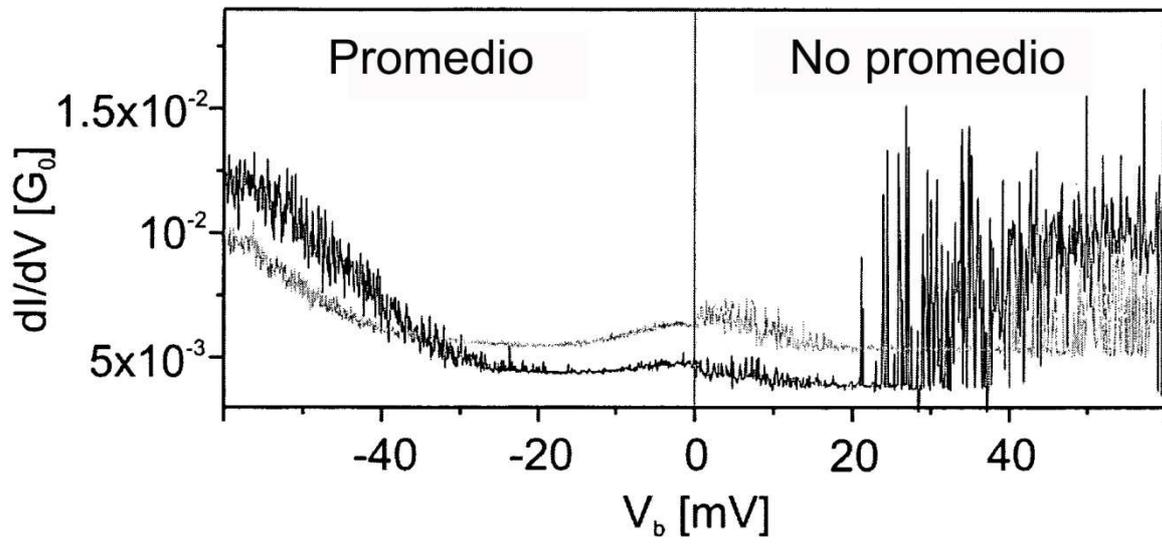


Fig. 4, continuación

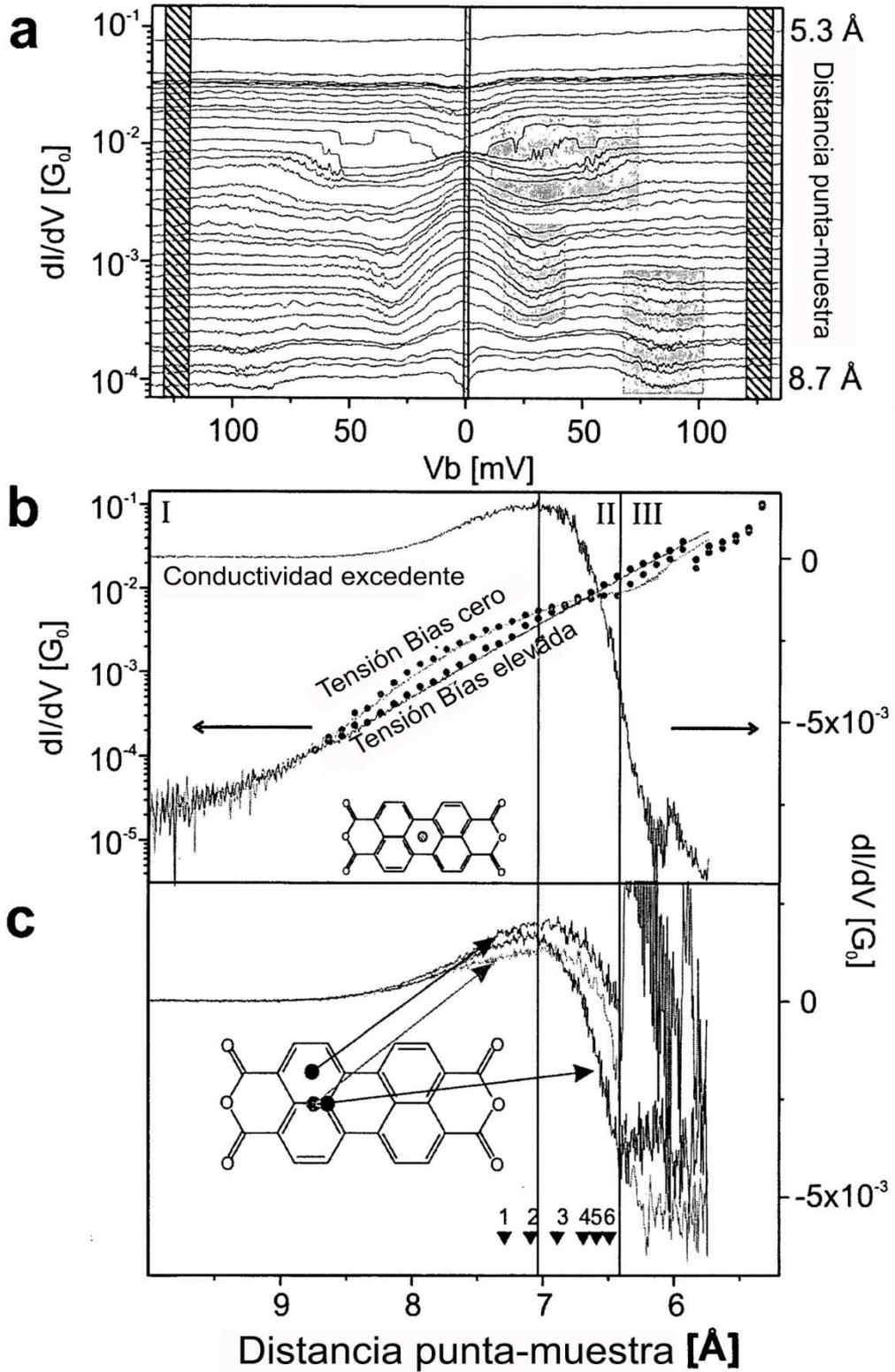


Fig. 5

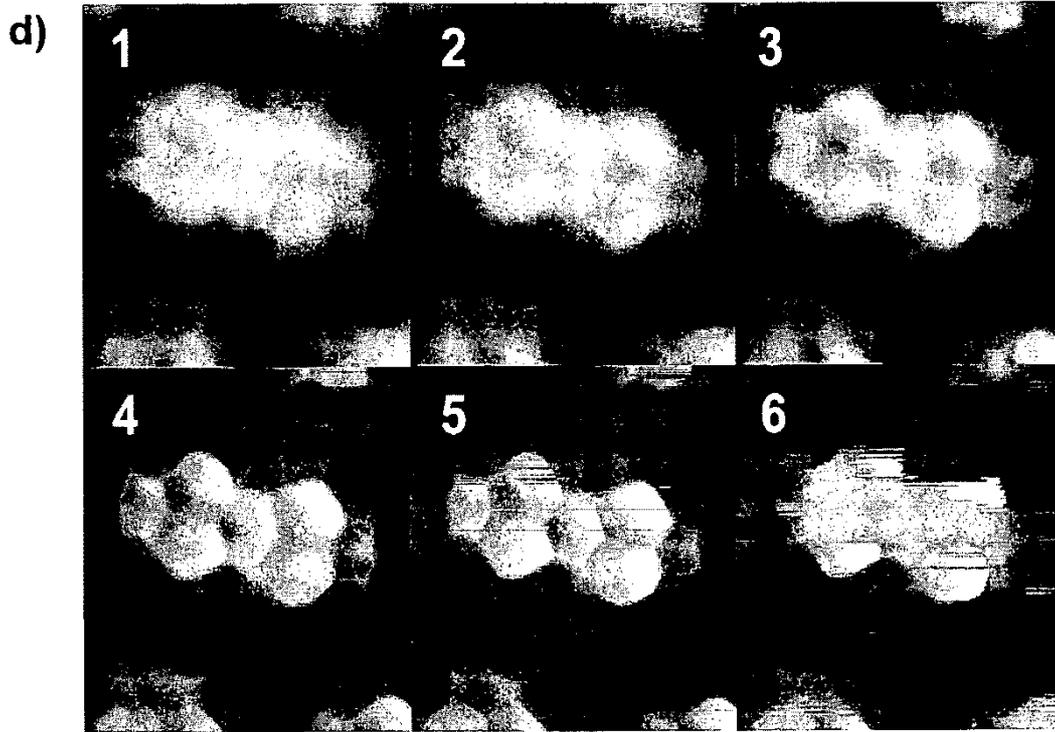


Fig. 5 (continuación)

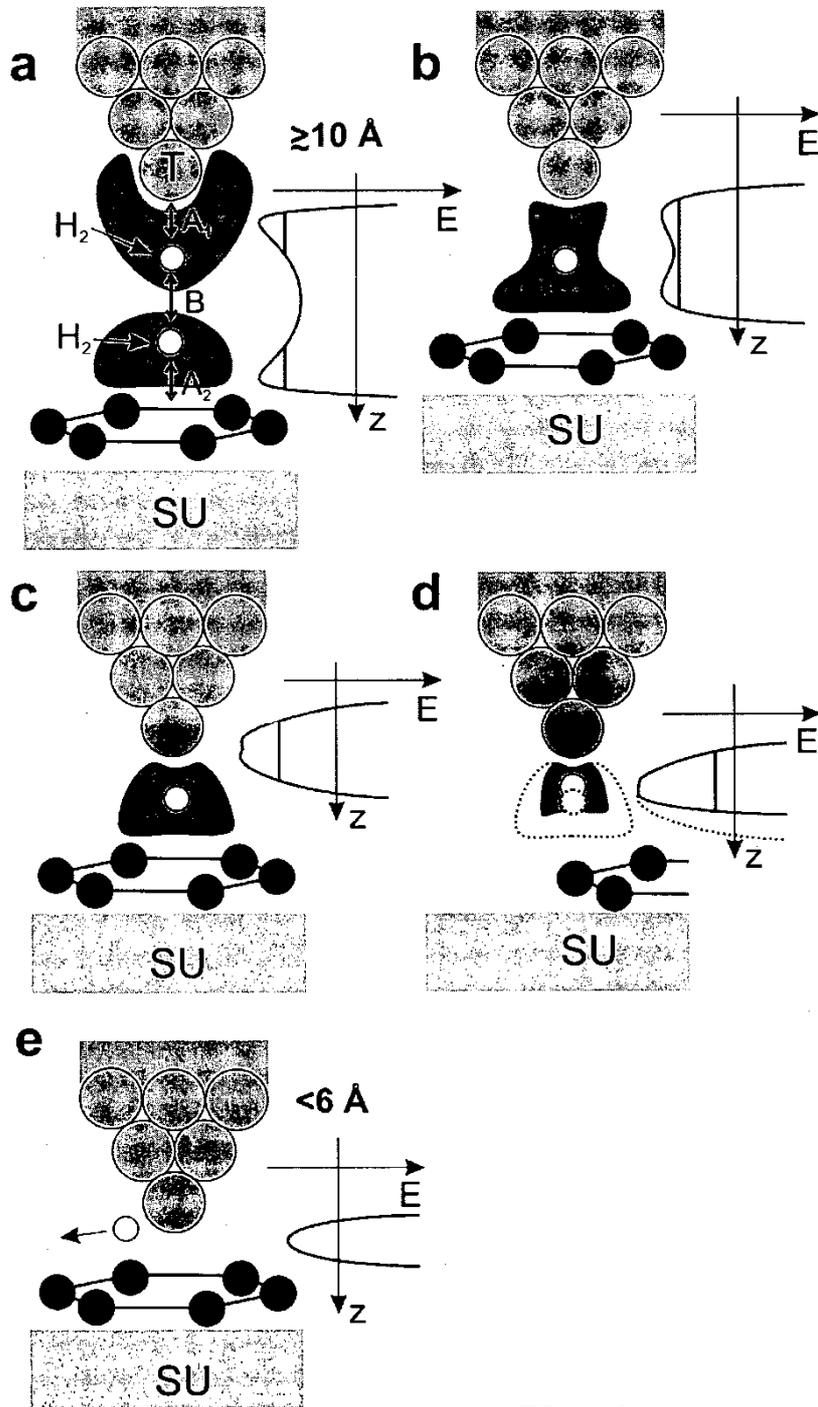


Fig. 6