

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 001**

51 Int. Cl.:

**G01Q 60/10** (2010.01)

**G01Q 30/12** (2010.01)

**G01Q 30/10** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2008 PCT/EP2008/009391**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009 WO09062631**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2008 E 08850238 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2208044**

54 Título: **Procedimiento para examinar una muestra mediante microscopía de efecto túnel con aplicación de un medio de contraste**

30 Prioridad:

**15.11.2007 EP 07022154**

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

**06.03.2019**

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)  
52425 Jülich, DE**

72 Inventor/es:

**TEMIROV, RUSLAN;  
SUBACH, SERGEY y  
TAUTZ, FRANK, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 703 001 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 examinar una muestra mediante microscopía de efecto túnel con aplicación de un medio de contraste

5

La invención se refiere a un procedimiento para examinar una muestra.

Por Binnig y Rohrer se conoce representar la superficie de una muestra por medio de un microscopio de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) (G. Binnig, H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence", (1987), *Reviews of Modern Physics* 59, 615).

10

La teoría de la microscopía de efecto túnel es conocida. En la medición mediante microscopía de efecto túnel una punta eléctricamente conductora o también una aguja del microscopio se desplaza sistemáticamente en una cuadrícula sobre el objeto de examen también conductor. A este respecto, la punta y la superficie del objeto no están en contacto eléctrico, y debido al medio aislante entremedias, por ejemplo aire o vacío, con una distancia macroscópica no tiene lugar un flujo de corriente. Sin embargo, cuando se acerca la punta a la superficie a escala atómica, entonces se superponen los estados mecánicos cuánticos de los electrones (orbitales) de la superficie y la punta, de modo que con una probabilidad mayor que cero se produce un intercambio de electrones, que al aplicar un pequeño voltaje lleva a una corriente de túnel por medio del efecto túnel. Esta corriente de túnel es muy sensible a las más mínimas variaciones de distancia, porque la intensidad es inversamente proporcional de manera exponencial a la distancia.

15

20

Se conocen diferentes modos de medición para la microscopía de efecto túnel. En la medición con altura constante, la altura de la punta se mantiene constante y la corriente de túnel varía durante el barrido. Este modo permite un barrido rápido de la superficie, no obstante con un riesgo aumentado de que se rompa la aguja por grandes diferencias de estructura en la muestra. En un modo de medición con una corriente de túnel constante la corriente de túnel se mantiene constante a través de un circuito de control y la punta sigue la superficie. En este procedimiento la resolución es alta de modo que la estructura electrónica de la superficie se representa a escala atómica.

25

30

Por Tersoff y Hamann (J. Tersoff and D. R. Hamann (1985), *Physical Review B* 31, 805) "Theory of the scanning tunneling microscope" se conoce que por medio de microscopía de efecto túnel se representa la densidad de estados electrónica local (LDOS: *local density of states*) en el rango de los electrones de valencia, que es químicamente inespecífica y cuyas estructuras pueden extenderse por varios átomos.

35

Ha habido diferentes enfoques para dotar el microscopio de efecto túnel también de una sensibilidad química. Así, por Stipe *et al.* (B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho (1998), *Science* 280, 1732) "Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy" se conoce aprovechar el proceso de túnel inelástico como posibilidad para una espectroscopia vibratoria local, con resolución espacial.

40

Por Qiu *et al.* (X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho (2003) *Science* 299, 542) "Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision" se conoce el uso de las propiedades de luminiscencia ópticas de moléculas o nanoestructuras para su identificación espectroscópica.

45

En el documento publicado de Parker *et al.* (M.-C. Parker, M. C. Davies and S. J. B. Tendler, *J. Vac. Sci. Technol.* B14(2), marzo/abril 1996, páginas 1432-1437) "Hydrogen bonding molecules and their effect on scanning tunneling microscope image contrast of covalently immobilized protein molecules" se utiliza metanol como medio de contraste en un STM.

50

En el documento publicado de Gupta *et al.* (J. A. Gupta, C. P. Lutz, A. J. Heinrich and D. M. Eigler (2005), *Physical Review B* 71, 115416) "Strongly coverage-dependent excitation of adsorbed molecular hydrogen" se examina la adsorción del hidrógeno molecular en una superficie con un STM. De manera desventajosa con ninguno de estos procedimientos conocidos es posible una representación química, atómico-geométrica de la estructura de superficie para un número lo suficientemente diverso de muestras. Independientemente del modo de medición la microscopía de efecto túnel convencional permite sólo en casos particulares la representación de la estructura química o atómico-geométrica de un objeto de examen.

55

Una desventaja adicional de la microscopía de efecto túnel es la falta de sensibilidad química. Esto significa que el procedimiento no permite una identificación de especies químicas lo que lleva a que es posible representar objetos moleculares y estructuras de superficie en el intervalo de magnitud lateral hasta por debajo de un Angstrom, pero por regla general no es posible identificarlos químicamente o de otro modo. Por tanto, el microscopio de efecto túnel no proporciona ninguna huella claramente identificable de un objeto molecular adsorbido o de estructuras de superficie atómicas. El origen de esta deficiencia es el mecanismo de representación convencional conocido del microscopio de efecto túnel.

60

65

El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para examinar una muestra con un microscopio de efecto túnel, que para el mayor número posible de muestras diferentes permita la representación química, atómico-geométrica de las estructuras. Otro objetivo de la invención es proporcionar un microscopio de efecto túnel mejorado para examinar una muestra.

5 El objetivo se alcanza mediante el procedimiento según la reivindicación independiente 1. Por las reivindicaciones dependientes que se refieren en cada caso a la misma se deducen configuraciones ventajosas.

10 El procedimiento para examinar una muestra con un microscopio de efecto túnel se caracteriza por que en al menos un lugar en la punta del microscopio de efecto túnel y / o de la muestra, que cuando se captura la imagen forma parte del contacto de túnel, antes o durante la captura de imagen se proporciona un medio de contraste, mientras que en este lugar se ha ajustado una temperatura por debajo de o igual a la temperatura de condensación del medio de contraste.

15 Este procedimiento permite ventajosamente que por primera vez con microscopía de efecto túnel sea posible una representación atómico-geométrica de estructuras químicas. A este respecto, la representación atómico-geométrica se produce con una sensibilidad y resolución muy elevadas y hasta ahora desconocidas. Esto le confiere al microscopio de efecto túnel una sensibilidad estructural y química hasta ahora inigualable. La identificación de la estructura atómico-geométrica y a partir de aquí, de la estructura química de objetos moleculares y estructuras de superficie atómicas de otros objetos es el objeto directo de la invención. El procedimiento permite ventajosamente la identificación de objetos a nanoescala a través de su estructura atómico-geométrica y con ello su estructura química.

20 En una configuración de la invención durante el procedimiento se proporciona un medio de contraste gaseoso. De manera particularmente ventajosa esto da lugar a que el medio de contraste pueda proporcionarse de manera especialmente sencilla en al menos un lugar en la punta del microscopio de efecto túnel y / o de la muestra, que cuando se captura la imagen forma parte del contacto de túnel.

25 Como medio de contraste se selecciona deuterio ( $D_2$ ) o tritio ( $T_2$ ) o HD (hidrógeno-deuterio) o HT (hidrógeno-tritio) o DT (deuterio-tritio) o helio (He). También pueden seleccionarse hidrógeno ( $H_2$ ) u otro gas preferiblemente ligero con respecto al peso atómico. Las propiedades cuánticas de los gases ligeros cambian ventajosamente la conductancia del contacto de túnel durante el barrido de la muestra con un contraste elevado. Es concebible proporcionar una mezcla de varias de estas especies gaseosas mencionadas.

30 Según la invención también son concebibles neón,  $O_2$ , CO,  $NO_x$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$  como medio de contraste.

35 En el marco de la invención se encontró que el uso de estos gases según la reivindicación 7 como medio de contraste en la microscopía de efecto túnel permite que salga a relucir la estructura química, atómico-geométrica de la muestra.

40 Cuando se utiliza un contacto de túnel modificado con hidrógeno u otro gas adecuado, preferiblemente en un microscopio de efecto túnel a baja temperatura, el gas se condensa ventajosamente en el contacto de túnel del microscopio y aquí despliega el efecto como medio de contraste, que en lugar de la densidad de estados electrónica local (LDOS), el contraste de microscopio de efecto túnel electrónico conocido hasta el momento, permite que salga a relucir claramente la estructura química, atómico-geométrica del objeto de examen. Este contraste novedoso se denomina además también contraste de microscopía de hidrógeno de efecto túnel, *Scanning Tunneling Hydrogen Microscopy*, de manera breve también contraste de STHM. La punta del microscopio está sensibilizada con el medio de contraste durante el procedimiento.

45 La cantidad de dosificación óptima del medio de contraste utilizado, es decir, la cantidad de sustancia que va a proporcionarse, que lleva al mejor contraste de STHM químico, atómico geométrico posible depende del microscopio utilizado, el dispositivo de dosificación utilizado y del entorno que los rodea, es decir, las pantallas de refrigeración eventualmente existentes, la cámara (de vacío), etc. Tiene que determinarse una sola vez para el microscopio y entonces, en experimentos adicionales proporciona resultados fiables para la respectiva construcción.

50 En el caso más sencillo el entorno del microscopio, por ejemplo la cámara de vacío, se inunda con un medio de contraste gaseoso.

55 Los valores óptimos para STHM del voltaje de túnel U y de la corriente de túnel I (modo de corriente constante) o del voltaje de túnel U y de la distancia de túnel d (modo de distancia constante) dependen del microscopio, la punta de túnel y la muestra. Todos los valores de U e I, que permiten imágenes de STM electrónicas convencionales, pueden utilizarse como valores iniciales también para el procedimiento de STHM según la invención. Cuando se conocen valores optimizados para una combinación determinada de microscopio, punta de túnel y muestra el barrido puede iniciarse en el modo de STHM directamente con estos valores.

60 La concentración del gas en la zona del contacto de túnel puede adaptarse durante las mediciones. Puede seleccionarse de modo que sea reducida.

Como muestra puede seleccionarse en particular un objeto condensado.

5 Las capturas de imagen que se producen a continuación presentan un contraste, que muestra la estructura química, atómico-geométrica de la muestra. De este modo pueden identificarse objetos y estructuras de superficie muy diversos a través de su estructura química, atómico-geométrica.

10 En particular durante el comienzo del procedimiento, durante un periodo de tiempo, se captan imágenes y curvas I/U así como espectros, es decir  $dI/dU$  o derivaciones más altas de la corriente de túnel  $I$  según el voltaje de túnel  $U$  como función de  $U$ . De manera particularmente ventajosa esto hace que mediante las imágenes, curvas y espectros pueda decidirse cuándo han cambiado las propiedades del contacto de túnel mediante la adición del medio de contraste de tal modo que en lugar de la densidad de estados electrónica local se vuelva visible la estructura química, atómico-geométrica.

15 En particular se captan imágenes con contraste mejorado cuando en las curvas I/U aparecen no linealidades, por ejemplo anomalía de sesgo cero y conductancia diferencial negativa (compárese con la figura 1), de manera simétrica con respecto al voltaje de túnel de 0 mV. Mediante las no linealidades se determina que el contacto de túnel está en un estado que permite el contraste químico, atómico-geométrico de la muestra. Indicadores fiables del estado del contacto de túnel, que permite la microscopía de efecto túnel según la invención, son picos marcados que  
20 apuntan hacia abajo, de conductancia diferencial negativa, que aparecen en los espectros  $dI/dU$  distribuidos simétricamente con respecto al voltaje de túnel de 0 mV, o la anomalía de sesgo cero, es decir, la disminución (como en la figura 1) o el aumento de la conductancia hacia el voltaje de túnel de 0 mV. Los voltajes de túnel  $U_{NDC}$  (ndc = conductancia diferencial negativa), a los que aparecen los picos de conductancia diferencial negativa, varían en particular entre aproximadamente 10 y 50 mV, en otros casos hasta 100 mV y por encima. A este respecto, para  
25 determinadas distancias de túnel  $d$  los picos también pueden apuntar hacia arriba.

El procedimiento se lleva a cabo ventajosamente cuando el contacto de túnel en función del voltaje de túnel  $U$  está presente o bien en un estado de baja conductividad (intervalo 1, compárese con la figura 1) o en un estado de alta  
30 conductividad (intervalo 2). Ventajosamente por medio del voltaje de túnel ajustado se cambia entre la densidad de estados electrónica local y el contraste químico, atómico-geométrico, y con ello se mide la estructura electrónica y atómico-geométrica del mismo objeto de examen de manera congruente.

En otra configuración particularmente ventajosa de la invención las capturas de imagen se realizan con un voltaje de  
35 túnel pequeño de aproximadamente desde -100 mV hasta aproximadamente +100 mV. En este intervalo de voltaje el contraste químico, atómico-geométrico se ve especialmente bien.

Para la captura de las imágenes se selecciona o bien el modo de corriente constante o bien el modo de distancia  
40 constante. En función de las necesidades del experimento es posible utilizar ambos modos convencionales con sus ventajas conocidas.

Las imágenes pueden optimizarse mediante la geometría de la punta de túnel también durante el procedimiento. Además es posible optimizar las imágenes también mediante las curvas I/U y mediante los espectros  $dI/dU$ .

45 Del mismo modo pueden captarse imágenes mediante el uso del modo de representación espectroscópico conocido de la microscopía de efecto túnel, es decir, de la representación de derivaciones de la corriente de túnel  $I$  según el voltaje de túnel  $U$ .

Según la reivindicación independiente adicional un microscopio de efecto túnel para la realización del procedimiento  
50 presenta un tubo de alimentación para un medio de contraste en la zona de la punta y / o en la zona del soporte para muestras. Ventajosamente esto da lugar a que el medio de contraste pueda introducirse en la zona del contacto de túnel y pueda proporcionarse en la misma sin que en otras zonas o lugares despliegue efectos posiblemente no deseados.

Por medio de un tubo de alimentación, en particular un tubo capilar calentable con una boquilla, el medio de  
55 contraste puede llevarse hasta la boquilla en forma de gas y se condensa sólo en el entorno inmediato de la muestra o punta. Otra opción es congelar el medio de contraste en el tubo capilar y mediante un calentamiento controlado introducirlo con una dosificación muy precisa en la región de punta.

60 En la abertura de salida del tubo de alimentación o tubo capilar el microscopio está realizado ventajosamente como microscopio de efecto túnel a baja temperatura. De este modo, ventajosamente sólo se enfría la zona inmediatamente necesaria de toda la disposición de examen o del microscopio. Como medio de refrigeración se disponen criostatos y otros medios adecuados para la generación local de una temperatura por debajo de la temperatura de condensación del medio de contraste utilizado.

65 Además la invención se explica mediante ejemplos de realización y las figuras adjuntas, sin que esto limite el concepto inventivo.

Primer ejemplo de realización:

5 En un microscopio de efecto túnel a baja temperatura con una temperatura de base por debajo de la temperatura de condensación del gas utilizado como medio de contraste, la punta de túnel mediante el acercamiento aproximado del microscopio se pone en contacto de túnel con la superficie y dado el caso, para la etapa siguiente, se retira por medio de la piezocerámica z.

10 Mediante un dispositivo adecuado el gas se introduce en forma de gas en el contacto de túnel, de modo que empieza a condensarse en las superficies frías del microscopio de túnel, hasta que finalmente tras el tiempo  $t_1$  tras el inicio del aporte de gas cambia las propiedades del contacto de túnel de tal modo que pueden captarse imágenes de STHM con el contraste químico, atómico-geométrico descrito anteriormente. Tras el tiempo  $t_1 + \Delta$  (con  $0 \leq \Delta < t_1$ ) se finaliza el aporte de gas al contacto de túnel.

15 Para determinar este instante  $t_1$ , se aplica el procedimiento siguiente:

(1) La punta se pone mediante la piezocerámica z con el voltaje de túnel U ajustado en contacto de túnel con la superficie, hasta que la corriente de túnel alcanza el valor teórico I ajustado. El par de valores (U, I) define una determinada distancia d de la punta con respecto a la muestra (distancia de túnel). Esta depende de las propiedades de la muestra, de la punta y de la posición lateral de la punta por encima de la muestra.

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

25 (3) Con una distancia temporal adecuada de unos pocos segundos a minutos con una distancia de punta constante se registran curvas I/U o espectros dl/dU en el intervalo de aproximadamente U = -100 mV a 100 mV. Durante este tiempo puede seguir condensándose gas en las superficies frías del microscopio de efecto túnel.

Tras el tiempo  $t_1$  cambian la curva I/U y el espectro dl/dU. Esto indica un cambio del contacto de túnel. En la figura 1 se muestran curvas y espectros típicos antes y después del cambio.

30 Indicadores fiables del estado del contacto de túnel, que permite el contraste de STHM, son los picos marcados que apuntan hacia abajo, de conductancia diferencial negativa, que aparecen en los espectros dl/dU distribuidos simétricamente con respecto al voltaje de túnel de 0 mV. Los voltajes de túnel  $U_{NDC}$ , a los que aparecen, varían entre aproximadamente 10 y 50 mV, en menos casos hasta 100 mV y por encima. Para determinadas distancias de túnel d los picos también pueden apuntar hacia arriba.

Tras el cambio de las curvas I/U y los espectros dl/dU pueden captarse imágenes de STHM. Para ello se desplaza la punta con un voltaje de túnel U pequeño lateralmente por encima de la muestra.

40 Pueden utilizarse dos modos operativos del STM: el modo de corriente constante (*constant current mode*) y el modo de distancia constante (*constant height mode*).

45 Las imágenes de STHM muestran un contraste modificado con respecto al STM convencional (compárese con la figura 2). Ahora, para la optimización de las imágenes de STHM, como es habitual en STM, puede variarse el voltaje de túnel U y el valor teórico de corriente I en el modo de corriente constante o el voltaje de túnel U y la distancia de túnel d en el modo de distancia constante para, para la respectiva muestra, punta y el respectivo microscopio, obtener un resultado de representación óptimo. Otro parámetro, con el que pueden optimizarse imágenes de STHM, es la geometría de la punta de túnel. La optimización de las imágenes de STHM también puede modificar adicionalmente las curvas I/U y los espectros dl/dU.

50 Del mismo modo pueden captarse imágenes de STHM mediante el uso del procedimiento conocido de la denominada representación espectroscópica de derivaciones de la corriente de túnel I según el voltaje de túnel U.

55 Cuando se pierden el contraste químico, atómico-geométrico del STHM y las curvas I/U y los espectros dl/dU del STHM característicos, mediante un barrido adicional sencillo sobre la superficie de la muestra puede recuperarse el contraste de STHM químico, atómico-geométrico junto con las curvas I/U y los espectros dl/dU del STHM característicos dentro de un periodo de tiempo de segundos a minutos. Si los dos no vuelven espontáneamente puede volver a añadirse gas al contacto de túnel.

60 Cuando se pierde el contraste de STHM químico, atómico-geométrico, pero permanecen las curvas I/U y los espectros dl/dU del STHM característicos, puede recuperarse el contraste de STHM químico, atómico-geométrico mediante optimización de la geometría de punta de túnel.

65 Mediante modificación del voltaje de túnel U puede cambiarse entre el contraste de STM electrónico y el contraste de STHM químico, atómico-geométrico con la frecuencia que se desee. Para voltajes de túnel U con  $-|U_{NDC}| < U < |U_{NDC}|$  (intervalo 2) se observan imágenes de STHM, observándose el contraste de STHM químico, atómico-

geométrico más claro con voltajes de túnel  $U \approx 0$  con  $|U| \ll |U_{\text{NDC}}|$ . En el intervalo  $-|U_{\text{NDC}}| < U < |U_{\text{NDC}}|$  con  $U \neq 0$  y  $|U| \approx |U_{\text{NDC}}|$  las imágenes pueden contener información adicional amplia sobre la superficie de muestra. Para voltajes de túnel  $U < -|U_{\text{NDC}}|$  o  $U > |U_{\text{NDC}}|$  (intervalo 1) se observan imágenes convencionales del contraste de STM electrónico (LDOS). El cambio del voltaje de túnel  $U$  entre los intervalos 1 y 2 permite la comparación directa de estructura química, atómico-geométrica y estructura electrónica de la misma superficie de muestra. Las imágenes de la estructura electrónica así como de la estructura química, atómico-geométrica también pueden captarse mediante cambio del voltaje de túnel  $U$  entre los intervalos 1 y 2 en cada punto de la imagen también en paralelo.

La cantidad de dosificación óptima del gas utilizado, es decir, la cantidad de sustancia que va a proporcionarse, que lleva al mejor contraste de STHM químico, atómico geométrico posible depende del microscopio utilizado, el dispositivo de dosificación utilizado y del entorno que los rodea, es decir, las pantallas de refrigeración eventualmente existentes, la cámara de vacío, etc. Tienen que determinarse una sola vez y entonces, en experimentos adicionales proporcionan resultados fiables para la respectiva construcción.

Los valores óptimos para STHM del voltaje de túnel  $U$  y de la corriente de túnel  $I$  (modo de corriente constante) o del voltaje de túnel  $U$  y de la distancia de túnel  $d$  dependen del microscopio, la punta de túnel y la muestra. Todos los valores de  $U$  e  $I$ , que permiten imágenes de STM electrónicas convencionales, pueden utilizarse como valores iniciales también para STHM. Cuando se conocen valores optimizados para una combinación determinada de microscopio, punta de túnel y muestra el barrido puede iniciarse en el modo de STHM directamente con estos valores.

El ejemplo de la figura 1 y el segundo ejemplo de realización de la figura 2 comprenden el procedimiento según el primer ejemplo de realización. Además:

Se utilizó un microscopio de efecto túnel a baja temperatura de vacío ultraalto con criostatos en baño de  $^4\text{He}$  y dos pantallas de refrigeración cerradas de la marca Createc. Éste presenta una pantalla de refrigeración externa a 77 K, y una pantalla de refrigeración interna a 4,2 K en una cámara de vacío ultraalto.

Como dispositivo de dosificación se utilizó una entrada de gas con válvula de dosificación manual en la cámara de vacío ultraalto, en la que se encuentran las pantallas de refrigeración y el microscopio.

La punta se retiró por medio de la piezocerámica  $z$ , de modo que pudo accionarse la válvula de gas, sin que con el accionamiento por vibración mecánica se produzca un choque de la punta. Si se garantiza que el accionamiento de la válvula no lleva a una interrupción mecánica, alternativamente es posible dejar la punta también en el contacto de túnel durante la etapa siguiente.

Durante la operación de dosificación las bombas en la cámara de vacío ultraalto estaban apagadas.

La válvula de dosificación se abrió en tal medida que aumentó la presión medida en la cámara de vacío ultraalto hasta el valor  $p$ . Durante la operación de dosificación, las puertas con un diámetro de aproximadamente 5 mm en ambas pantallas de refrigeración estaban abiertas, de modo que el gas podía fluir libremente al microscopio. Inmediatamente tras el tiempo  $t_1$  se cerró la válvula de dosificación.

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

Para la figura 1 en particular se aplica lo siguiente:

$p = 6,4 \times 10^{-9}$  mbar,  $t_1 = 6,5$  h. Como gas se utilizó hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). La muestra es PTCD/Ag(111). PTCD es dianhídrido del ácido 3,4,9,10-perilintetracarboxílico.

Las curvas en el segmento superior del dibujo de la figura 1 están desplazadas verticalmente en el eje Y hacia abajo por los valores siguientes: curva a = 0 pA, curva b = 200 pA, curva c = 400 pA, curva d = 600 pA, curva e = 800 pA. En el segmento inferior del dibujo de la figura 1 se muestran los espectros  $dI/dU$  que también están desplazados. Los espectros b-e están desplazados hacia abajo verticalmente en el eje Y. Sin desplazamiento todos los espectros b-e con voltajes de polarización menores de -50 mV y mayores de + 50 mV muestran el valor del espectro a no desplazado.

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

Para la figura 2 en particular se aplica lo siguiente:

## ES 2 703 001 T3

$p=3 \times 10^{-8}$  mbar,  $t_1=1$  min. Como gas se utilizó 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, registrado con  $I=1$  nA,  $U=-0,340$  V.

5 (b) Imagen de distancia constante-dI/dV de  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  de la superficie de muestra de (a), registrada con el modo de contraste de STHM químico, atómico-geométrico. Antes de la captura de la imagen, la punta de túnel con un voltaje de túnel de  $U=-0,010$  V y una corriente de túnel  $I=1$  nA se puso en contacto de túnel con la superficie de muestra. El voltaje de túnel al captar la imagen ascendió a  $U=0$  mV. La imagen se captó con un amplificador de bloqueo (amplitud de modulación 4 mV, frecuencia de modulación 626 Hz). En la esquina superior izquierda se visualiza la estructura atómica calculada de PTCDA/Ag(111).

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

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

Es concebible que es suficiente un conmutador que genere las no linealidades indicadas para permitir también sin medio de contraste el contraste de STHM químico, atómico geométrico.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para examinar una muestra con un microscopio de efecto túnel, en el que en al menos un lugar en la punta del microscopio de efecto túnel y / o en al menos un lugar de la muestra, que cuando se captura la imagen forma parte del contacto de túnel, antes o durante la captura de imagen se proporciona un medio de contraste, mientras que en este lugar se ha ajustado una temperatura por debajo de o igual a la temperatura de condensación del medio de contraste, que es la temperatura a la presión  $p$  medida en la cámara de vacío, en la que se encuentra el microscopio de efecto túnel, en el que mediante la selección de neón,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$  como medio de contraste o mediante la selección de deuterio ( $D_2$ ) o tritio ( $T_2$ ) o HD (hidrógeno-deuterio) o HT (hidrógeno- tritio) o DT (deuterio- tritio) o helio (He) como medio de contraste sale a relucir la estructura química, atómico-geométrica.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la selección de un medio de contraste gaseoso.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que durante un periodo de tiempo se registran imágenes y curvas  $I/U$  o espectros, es decir,  $dI/dU$  o derivaciones más altas de la corriente de túnel  $I$  según el voltaje de túnel  $U$ .
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se captan imágenes cuando en las curvas  $I/U$  aparecen no linealidades con una distribución simétrica con respecto al voltaje de túnel de 0 mV.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al mismo tiempo se captan imágenes con un contraste químico, atómico-geométrico y un contraste electrónico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las capturas de imagen se realizan con un voltaje de túnel pequeño de aproximadamente desde -100 mV hasta aproximadamente +100 mV, en particular -50 mV a +50 mV.
7. Uso de deuterio ( $D_2$ ) o tritio ( $T_2$ ) o HD (hidrógeno-deuterio) o HT (hidrógeno-tritio) o DT (deuterio-tritio) o helio (He) como medio de contraste en la microscopía de efecto túnel, en el que el medio de contraste está por debajo de la temperatura de condensación, que es la temperatura a la presión  $p$  medida en la cámara de vacío, en la que se encuentra el microscopio de efecto túnel.

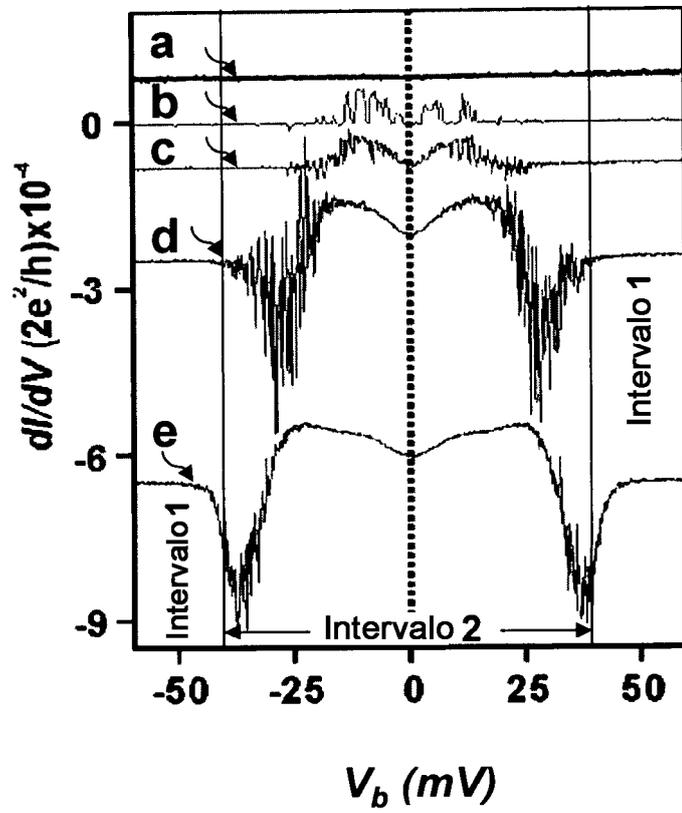
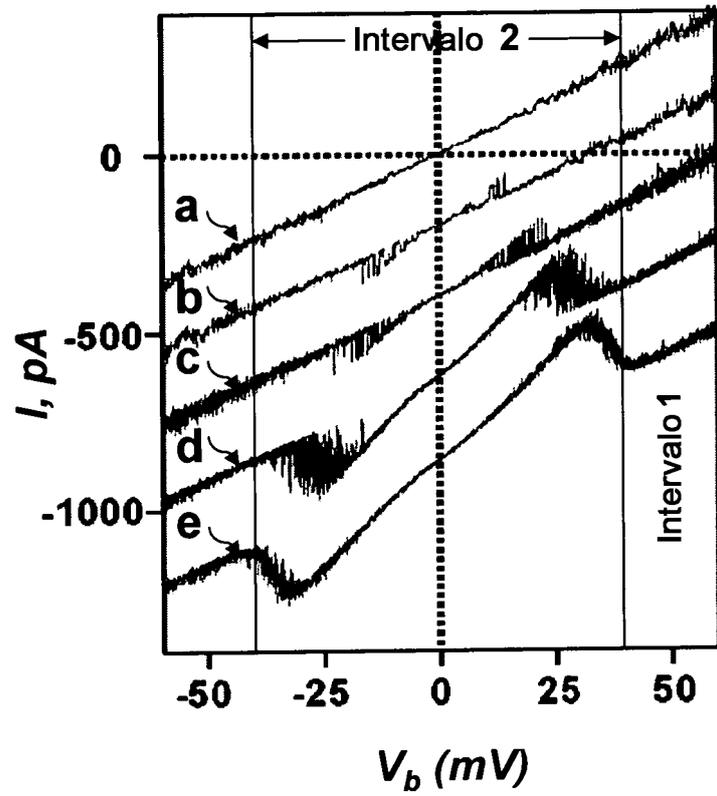


Fig. 1

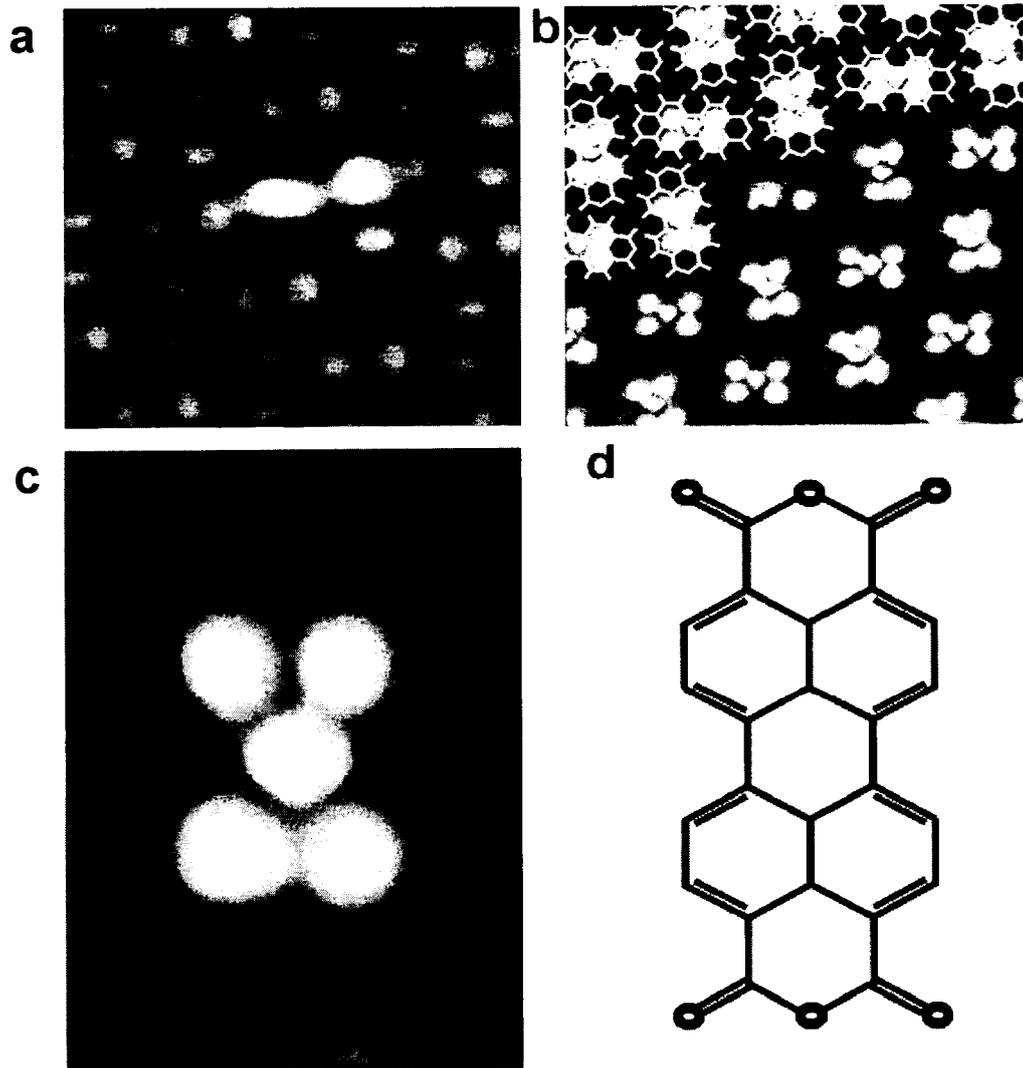


Fig. 2