



UNIVERSIDAD DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Caracterización Electroestática de Sistemas Altamente Resistivos mediante Microscopía de Fuerzas

**Dña. María Fernández Orihuela
2017**

A mi madre, a Carlos y a Debla

Agradecimientos

Me gustaría agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación recibida a través de los proyectos "ForceForFuture" CSD2010-00024 y "NanoSOL" ENE2013-48816-C5-1-R. También al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por la cofinanciación de los proyectos FIS2015-67844, CSD2010-00024 y ENE2013-48816-C5-1-R -C02-01 con fondos FEDER y a la Fundación Séneca 15324/PI/10 y 19907/GERM/15. Asimismo, mis agradecimientos para el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por la financiación recibida a través del proyecto "Auto estructuración y caracterización a la nanoescala (ENE2016-79282-C5-4-R). Proyecto coordinado entre la Universidad de Murcia, Universidad Politécnica de Cartagena, ICB-CSIC (Zaragoza, centro coordinador), CIN2-CSIC (Barcelona) y la Universidad de Valencia.

Al catedrático D. Miguel Ortuño y al Dr. D. Andrés Somoza de la Universidad de Murcia, agradecer las valiosas colaboraciones llevadas a cabo durante el desarrollo de esta tesis, la enorme ayuda prestada y su confianza en mí cuando me contrataron por primera vez.

A la Fundación Séneca por permitirme disfrutar de una de las "becas asociadas a la realización de proyectos de I+D, innovación y transferencia de tecnología", integradas en el programa Séneca.

A mis directores de tesis, el Dr. D. Jaime Colchero y la Dra. Dña. Elisa Palacios-Lidón por haberme guiado en el desarrollo de este trabajo y por haberme mostrado el mundo de la Microscopía de Fuerzas. Les quiero agradecer el ser tan pacientes y agradables conmigo, y el haber hecho que esta tesis, finalmente y a pesar de las vicisitudes, se haya hecho posible.

Al Dr. D. Jaime Colchero por todo lo que me ha enseñado a lo largo de estos años, por confiar en mí cuando inicié mi andadura en un Centro Tecnológico con la

beca de la Fundación Séneca, y por seguir confiando en mí y ayudándome, cuando la etapa del Centro Tecnológico finalizó. Por animarme a continuar con el doctorado, aun cuando tenía que cambiar de plan de doctorado porque los planes antiguos se extinguían, y aun cuando los pañales y la maternidad inundaban mis horas y limitaban enormemente mi disponibilidad. Por su comprensión y su flexibilidad, gracias.

A la Dra. Elisa Palacios, por todo lo que he aprendido de ella, por la inestimable ayuda prestada, por medir conmigo día tras día, por explicarme cada cosa una y otra vez, por su pragmatismo y eficiencia, por sus sabios consejos, por estar siempre disponible, por su infinita paciencia y porque sin ella esta tesis no habría sido posible.

Al Dr. D. José Abad y al Dr. D. Juan Francisco Álvarez por haber sido los primeros en enseñarme a medir en SFM cuando medíamos ataque ácido en piedras calizas y por estar también siempre disponibles, en cualquier época y a cualquier hora, para todo tipo de consultas o dudas.

Me gustaría agradecer al Dr. D. Thierry Grenet y al Dr. D. Julien Delahaye del CNRS de Grenoble, la fabricación de las muestras de Al granular siguiendo cada una de nuestras peticiones, su amabilidad y diligencia.

A todos los profesores del CIOyN por sus consejos y comentarios.

A los que fueron becarios y ya no lo son porque de todos he aprendido y porque han hecho del trabajo algo más que agradable, gracias por tantos ratos buenos.

A todos gracias.

Índice

Agradecimientos

Índice

1. Introducción

1.1. Nanociencia y Nanotecnología.....	3
1.1.1 Caracterización en la nanoescala.....	4
1.2. Funcionamiento del SFM.....	7
1.2.1. El detector de fuerzas.....	8
1.2.2. El sistema de detección.....	10
1.2.3. Sistema de posicionamiento y barrido.....	11
1.3. El microscopio utilizado en esta tesis.....	12
1.3.1. Unidad de control.....	13
1.3.2. La Electrónica: el PLL.....	14
1.3.3. El sistema de barrido.....	15
1.4. La interacción punta-muestra.....	16
1.4.1. Tipos de interacción.....	16
1.4.2. El movimiento de la micropalanca.....	19
1.4.2.1. La deflexión de la micropalanca.....	19
1.4.2.2. La curva Fuerza vs distancia en aire: $F_{vs}\Delta D$	20
1.4.2.3. La dinámica de la micropalanca.....	22
1.4.2.4. La curva frecuencia frente a distancia: $\omega_{vs}\Delta D$	23
1.5. Modos de operación en SFM.....	24
1.5.1. Modos estáticos.....	25

1.5.2. Modos dinámicos.....	26
1.6. Bibliografía.....	29

2. SKPM

2.1. La interacción electrostática.....	35
2.1.1. El condensador plano paralelo y el potencial de contacto.....	35
2.1.2. El sistema punta-muestra.....	37
2.2. ¿Cómo medimos la interacción electrostática y el potencial de contacto?.....	39
2.2.1. Kelvin clásico.....	39
2.2.2. Propiedades electrostáticas a escala nanométrica.....	40
2.2.2.1. Espectroscopía 3D electrostática. Imágenes de interacción de voltaje.....	41
2.2.3. SKPM.....	45
2.2.3.1. AM-SKPM vs FM-SKPM.....	49
2.2.4. ESFM y otros modos de medida.....	51
2.3. Modos de medida utilizados en esta tesis.....	54
2.4. Bibliografía.....	55

3. Empleo de SKPM para el estudio de cargas localizadas

3.1. Motivación y objetivos.....	59
3.1.1. Interacción electrostática en presencia de cargas localizadas	60
3.2. Modelización teórica.....	61
3.2.1. Modelo esfera frente a carga puntual.....	61
3.2.1.1. Método de las imágenes.....	63

3.2.1.2. El término u_0	66
3.2.1.3. Los términos u_1 y u_2	67
3.2.2. Contraste y resolución lateral en SKPM.....	68
3.2.3. Dominios de carga de tamaño finito.....	72
3.2.4. Efecto de la carga en tres dimensiones.....	77
3.3. Validación experimental.....	78
3.3.1. Sección experimental.....	79
3.3.2. Adquisición de datos.....	80
3.3.2.1. Geometría de la punta y caracterización de ϵ_r	82
3.3.3. Cuantificación del tamaño y de la carga total de los dominios.....	85
3.4. Conclusiones.....	90
3.5. Bibliografía.....	91
4. Carga y descarga de Al granular a escala mesoscópica	
4.1. Introducción.....	97
4.1.1. Sistemas desordenados.....	97
4.1.2. Motivación y objetivos.....	100
4.2. Método experimental.....	102
4.2.1. Preparación de muestras de Al granular.....	102
4.2.2. SFM y SKPM.....	104
4.3. Resultados experimentales.....	109
4.3.1. Experimentos de carga.....	109
4.3.1.1. Óxido de Si.....	109
4.3.1.2. Al granular.....	111

4.3.2. Efectos de memoria.....	115
4.4. Análisis teórico.....	117
4.4.1. Modelo.....	118
4.4.2. Cálculos numéricos.....	121
4.5. Conclusiones.....	127
4.6. Bibliografía.....	128

5. Caracterización del Al granular a escala nanométrica

5.1. Introducción.....	135
5.1.1. Motivación y objetivos.....	136
5.2. Método experimental.....	138
5.2.1. Medidas de SFM.....	138
5.2.2. Procesado de los datos.....	138
5.3. Resultados experimentales.....	140
5.3.1. Caracterización de dominios de potencial.....	140
5.3.2. Correlaciones temporales.....	144
5.4. Conclusiones.....	144
5.5. Bibliografía.....	147

Conclusiones

Publicaciones

Siglas

Capítulo 1. Introducción

1.1. Nanociencia y Nanotecnología

Los físicos del siglo XX han contribuido al desarrollo de la Física con grandes teorías como la Relatividad y la Mecánica Cuántica, que han aumentado de manera sorprendente nuestra comprensión de los fenómenos del universo desde las dimensiones astronómicas hasta las atómicas. La Mecánica Cuántica ha supuesto una auténtica revolución copernicana en el mundo de la Ciencia. El origen etimológico de la palabra átomo (ἄτομον, indivisible) carece hoy en día de significado gracias a los avances de la Física en la escala subatómica. La frontera entre la Física clásica y la cuántica está en la escala del nanómetro ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), de ahí que esta escala sea tan especial, pues es donde las leyes de la Física cambian y empiezan a manifestarse fenómenos cuánticos como el efecto túnel, la dualidad onda-partícula, la cuantización de la energía o el entrelazamiento cuántico. Como sabemos, las leyes del "nanomundo" hacen que los materiales se comporten de manera distinta a como lo hacen a escala macroscópica, y presenten nuevas propiedades.

La Nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas funcionales a través del control de la materia en la nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades que tienen lugar a esta escala. La primera vez que se habló de Nanotecnología fue en la archiconocida conferencia de Feynman de 1959 *"There's plenty of room at the bottom, an invitation to enter a new field of Physics"*. Feynman hablaba de manipular y controlar la materia a pequeña escala, y en 1993 se conseguía confinar electrones en corrales cuánticos sobre una superficie metálica (**Fig.1.1**).¹ Se cree que la Nanotecnología será la revolución industrial del siglo XXI, como pasó en el siglo XX con la Electrónica. La progresiva e incesante miniaturización de los dispositivos electrónicos ha alcanzado ya tamaños nanométricos, y la nanolitografía permite crear sistemas nanoelectromecánicos (NEMS). Seguir disminuyendo el tamaño de los dispositivos implica que los fenómenos cuánticos empiecen a manifestarse. Aprovechar esto para catapultar el desarrollo tecnológico es el reto actual de la Nanotecnología. La Nanotecnología y la Nanociencia son disciplinas

multidisciplinares con innumerables aplicaciones en campos muy variados y de un interés enorme.

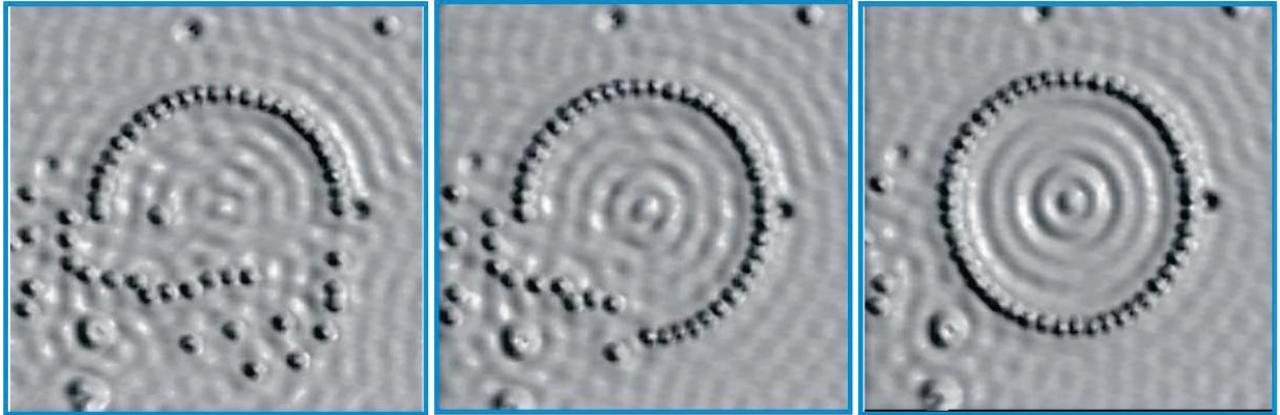


Fig.1.1. Confinamiento de electrones en un corral cuántico, formado por un anillo de átomos de Fe ($2r \approx 140 \text{ \AA}$) sobre una superficie de Cu(1,1,1). Imagen extraída de la ref.¹

Los objetivos de la Nanociencia son; caracterizar los sistemas interesantes, entender los procesos físicos relevantes que tienen lugar y manipular la materia en la nanoescala, y de esta forma controlar el "nanomundo". Para lograrlo, son imprescindibles instrumentos que nos permitan acceder a esta escala, y en concreto microscopios con los que observarlo.

1.1.1. Caracterización en la nanoescala

La palabra microscopio procede etimológicamente del griego ($\mu\kappa\rho\nu\nu$, "micron" pequeño) y ($\sigma\chi\omicron\pi\epsilon\omega$, "scopeo" observar), y como es sabido, se trata de un instrumento para observar objetos demasiado pequeños para ser percibidos a simple vista. El primer tipo de microscopio que se inventó fue el microscopio óptico (Zacharias Janssen, 1590), que contiene dos o más lentes que permiten obtener una imagen aumentada del objeto y que funciona por refracción de la luz visible. Desde su invención, la evolución en el campo de la microscopía y de la Ciencia ha sido espectacular. El nuevo instrumento permitió acceder a la observación de microorganismos y células, y las mejoras tecnológicas que se fueron incorporando consiguieron obtener progresivamente un número mayor de aumentos. Para 1930,

se había alcanzado el límite resolutivo $d \cong \lambda/2$ (donde λ es la longitud de onda) para los microscopios ópticos ($d \approx 0.2\mu\text{m}$).

Los avances de la Mecánica Cuántica permitieron a Max Knoll y Ernst Ruska desarrollar el microscopio electrónico de transmisión en 1931 (*Transmission Electron Microscope*, TEM), que permitió acceder a la escala atómica ($d \approx 0.1\text{nm}$), gracias al empleo de un haz de electrones acelerados para formar la imagen, cuya $\lambda = 0.05\text{-}10\text{nm}$, era menor que la de la luz visible ($\lambda = 400\text{-}750\text{nm}$). Ernst Ruska recibió el premio Nobel de Física en 1986 por la invención del TEM.

En 1937, Manfred Von Ardenne desarrolló el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) apoyándose en los trabajos de Knoll. La resolución en un SEM ($d \sim \text{nm}$) es algo menor que en un TEM, pero a la vez tiene mayor tolerancia en el tamaño de las muestras que un TEM, que trabaja con muestras muy finas. Los microscopios electrónicos supusieron por fin el acceso a la nanoescala.

En 1981, Binnig y Rohrer² inventaron el microscopio de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscope*, STM). El poder resolutivo de este nuevo tipo de microscopio ya no estaba limitado por la λ empleada para observar una muestra, y también permitía resolver imágenes de átomos individuales. Binnig y Rohrer recibieron también el Nobel de Física en 1986 por el invento del STM. En términos generales, este tipo de microscopía se basa en colocar de forma muy precisa una punta muy afilada ($r \sim \text{nm}$) a muy poca distancia de la muestra ($\approx 0.5\text{nm}$), y medir la corriente túnel que circula entre punta y muestra. De este modo se obtienen con gran resolución mapas de densidades electrónicas, que permiten distinguir unos átomos de otros.

La microscopía de efecto túnel abrió las puertas al desarrollo de las microscopías basadas en medir interacciones que decaen rápidamente con la distancia, las denominadas microscopías de campo cercano o sonda local (*Scanning Probe Microscopy*, SPM), como el microscopio óptico de barrido (*Scanning Near-Field*

Optical Microscope, SNOM) o el microscopio de fuerzas (*Scanning Force Microscope*, SFM).

En 1986, los inventores del STM desarrollaron el microscopio de fuerzas o SFM,³ también conocido como microscopio de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscope*, AFM). En este microscopio, la punta afilada se sitúa al final de una micropalanca que permite la detección de las fuerzas entre la punta y la muestra (magnéticas, electrostáticas, Van der Waals, químicas, fricción, adhesión, capilaridad, elásticas). Este principio de operación hace que el SFM sea más versátil que el STM. Entre dos objetos siempre existen fuerzas de interacción, por lo que un SFM puede medir cualquier tipo de muestra, mientras que para medir una corriente túnel se requiere que las muestras que se observan sean conductoras o semiconductoras. Además, el SFM puede trabajar en aire, en condiciones de atmósfera controlada (humedad, temperatura), en líquidos o en alto y ultra alto vacío (*high vacuum*, HV y *ultra high vacuum*, UHV), mientras que el STM debe trabajar en condiciones de UHV para ser realmente útil.

En el campo de la microscopía de fuerzas se ha conseguido desde verdadera resolución atómica en modo de no contacto,⁴ hasta distinguir la especie química de cada átomo de una superficie y llegar a manipular átomos individualmente.⁵ La Biología ha avanzado también gracias a las aplicaciones del SFM en la visualización de moléculas.^{6,7} Asimismo, usando la microscopía de fuerzas eléctricas se han medido cargas localizadas depositadas sobre superficies aislantes.⁸ Por último, la nanolitografía con SFM es capaz de estructurar y fabricar patrones con precisión nanométrica en materiales que van desde átomos o moléculas aislados hasta grandes redes biológicas.⁹

En la **Fig.1.2** se muestra una comparativa entre distintos tipos de microscopías junto con el tamaño de las muestras observables en cada caso.

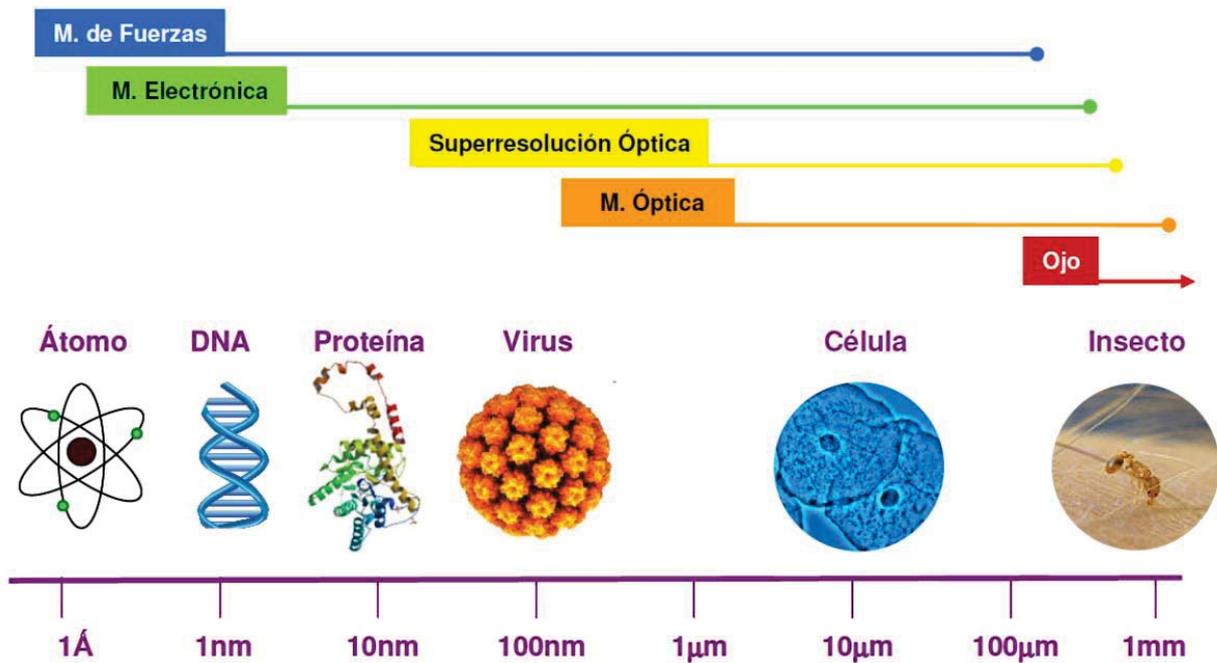


Fig.1.2. Comparativa entre los distintos tipos de microscopías. (Abajo) Escala de tamaños. (Arriba) Cada tipo de microscopía y el ojo humano abarca en la escala el límite de resolución correspondiente (Imagen cortesía de la Dra. Dña. Elena López Elvira).

1.2. Funcionamiento del SFM

Como acabamos de mencionar, el SFM es un microscopio cuyo principio de operación se basa en la detección de la interacción entre una sonda (la punta) y una superficie (la muestra). Esta interacción posee diversas contribuciones o fuerzas, que son del orden de pN y nN, y que permiten formar imágenes de la muestra. Las imágenes se obtienen “sintiendo o palpando” la muestra con la punta situada al final de una micropalanca. Las fuerzas de interacción entre punta y muestra provocan la deflexión de la micropalanca, que permite la medida de dichas fuerzas. Por tanto, es necesario disponer de un sensor que permita detectar fuerzas muy pequeñas con gran sensibilidad. Asimismo, se requiere un sistema de desplazamiento que permita variar con gran precisión la distancia punta-muestra (z), y desplazar una respecto a la otra en la dirección del plano de la muestra (x,y) para realizar imágenes de barrido o escaneo. Por último, se ha de disponer de un sistema de

detección que recoja los cambios producidos en la posición del sensor de fuerzas, y de un sistema electrónico e informático que procese las señales recibidas por el sistema de detección y controle el sistema de desplazamiento. En la **Fig.1.3** se muestra el esquema básico de un SFM.

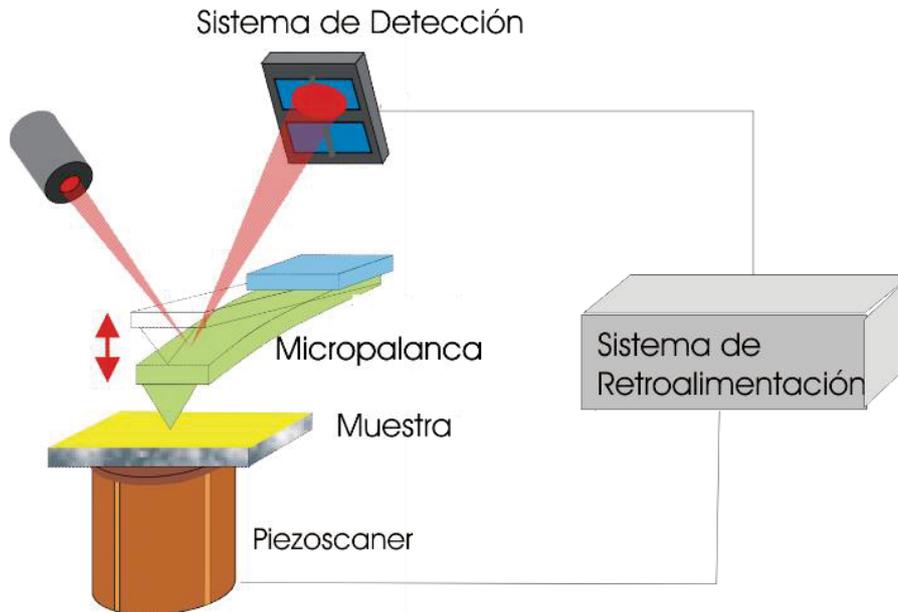


Fig. 1.3. Elementos básicos del SFM

1.2.1. El detector de fuerzas

El sensor de fuerzas de un SFM tiene que tener una alta sensibilidad, ya que es un elemento crucial del microscopio, y dado que las fuerzas que se manejan pueden llegar ser del orden de pN. El detector de fuerzas es la micropalanca o fleje (**Fig.1.4(a)**), que tiene una punta (piramidal o cónica) integrada (**Fig.1.4(b)** y **Fig.1.4(c)**). Las puntas se fabrican con técnicas de microfabricación (Budget sensors Tech) y suelen utilizarse monocristales de Si y Si_3N_4 , sobre los que se pueden depositar recubrimientos que confieran a las puntas propiedades diversas (conductoras, magnéticas, etc.) según las aplicaciones. La punta (**Fig.1.4(b)**) actúa como sonda, suele tener forma cónica o piramidal y una longitud de 3-15 μm . El radio final de la punta o ápice (**Fig.1.4(c)**) varía entre 10-100nm, y cuanto menor sea este radio mayor será la resolución lateral.

Las propiedades mecánicas de las micropalanca dependen del material empleado y de su geometría (rectangular o triangular, y definen parámetros clave para un sensor de fuerzas como la constante de fuerzas (k), la frecuencia de resonancia (ω_0) y el factor de calidad (Q). Las micropalanca se integran en “chips” de dimensiones macroscópicas (mm) que posibilitan su manejo con pinzas y ubicación en “portaflejes”.

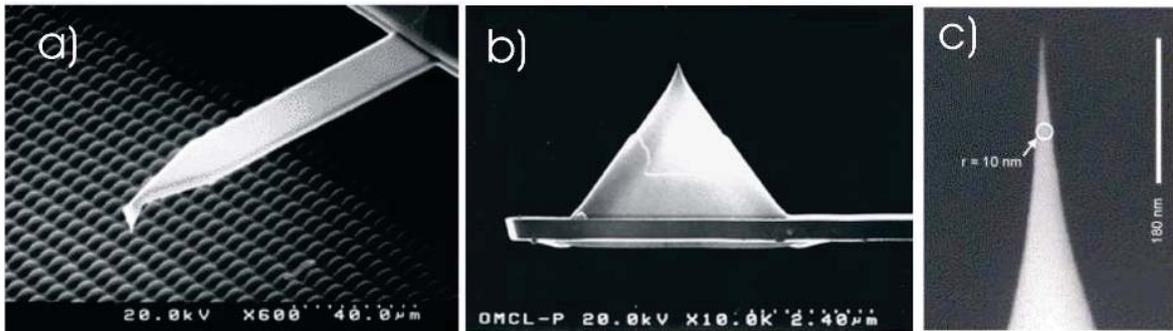


Fig. 1.4. (a) Micropalanca completa. (b) Punta crecida en el extremo libre de la micropalanca. (c) Final o ápice de la punta. (Fuente: www.olympus.jp)

La micropalanca permite detectar las fuerzas de interacción entre la punta, situada en su extremo libre, y la muestra. La interacción entre ambas produce la deflexión y/o torsión del fleje, debido a las fuerzas normales (F_N) y/o laterales (F_L), respectivamente (**Fig.1.5**). En ambos casos, la relación entre la fuerza y el desplazamiento, viene dada por la ley de Hooke:

$$F_N = k_N \Delta z \quad (1.1)$$

$$F_L = k_L \Delta x \quad (1.2)$$

Donde k_N y k_L son las constantes de fuerzas de la deflexión normal y lateral (torsión) respectivamente, ($k_N \ll k_L$). Las fuerzas normales que actúan sobre la punta, producen una deflexión vertical Δz , mientras que las fuerzas laterales producen una torsión en la micropalanca Δx .

Para ser sensible a fuerzas pequeñas en el rango de los nN, la constante de fuerza de la micropalanca, k_N , debe ser pequeña (típicamente de 0.01-3N/m) y su frecuencia de resonancia debe ser, al menos, del orden de kHz para evitar señales espurias

derivados de vibraciones mecánicas. Ambos parámetros se relacionan a través de la masa efectiva de la micropalanca por medio de la siguiente expresión:

$$\omega_0(d) = \sqrt{\frac{k_N + I''(d)}{m_{efec}}} \quad (1.3)$$

Donde $I''(d)$ es el gradiente de fuerza del potencial de interacción y m_{efec} es la masa efectiva de la micropalanca. Para tener la ω_0 indicada, la masa debe ser extremadamente pequeña ($m \sim 10^{-9}g$), por lo que se requieren técnicas de microfabricación para obtener micropalancas con k bajas y ω_0 altas.¹⁰

Las dimensiones de las micropalancas suelen estar en torno a 100-300 μ m de longitud, 20-50 μ m de ancho y alrededor de 1 μ m de espesor (**Fig.1.4(a)**). Con estas dimensiones se consiguen micropalancas con $k = 0.005-100N/m$ y se obtienen deflexiones del orden de nm. Las marcas que comercializan micropalancas facilitan el valor nominal de k . Sin embargo, este valor suele ser impreciso, por lo que en muchos casos es necesario obtenerlo de forma más exacta mediante métodos directos.^{11,12}

1.2.2. El sistema de detección

Una vez que se dispone de un sensor fuerzas en el rango deseado, se necesita un sistema capaz de detectar los movimientos producidos en la micropalanca como resultado de la interacción con la muestra. El método más utilizado es un sistema de detección óptico, basado en focalizar un láser en el extremo libre de la micropalanca. El haz reflejado se recoge en un fotodiodo dividido en cuatro sectores (**Fig.1.5**).^{13,14} En ausencia de interacción, el haz reflejado incide en el centro del fotodiodo. Cuando la punta interacciona con la muestra, la micropalanca se deflecta y/o torsiona lo que cambia la posición del haz reflejado en el fotodiodo.

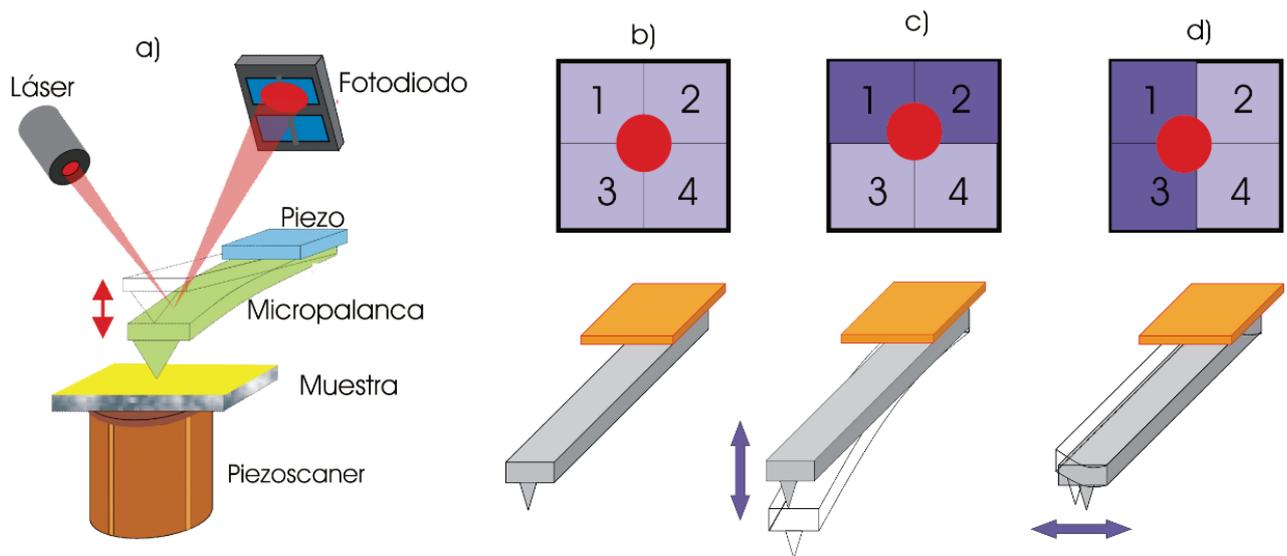


Fig. 1.5. (a) Esquema del funcionamiento del sistema de detección por deflexión de un haz láser. (b) Haz centrado, posición inicial. (c) Al detectar una fuerza normal, la micropalanca se mueve verticalmente y el haz se desplaza hacia los sectores superiores. (d) Al detectar una fuerza lateral, la micropalanca se torsiona y el haz láser se desplaza lateralmente.

Cada sector genera un voltaje proporcional a la intensidad que recibe, de forma que las contribuciones de las fuerzas normal y lateral pueden separarse. La deflexión induce una diferencia de intensidad en los sectores superiores e inferiores, mientras que la torsión da lugar a una diferencia de intensidad en los sectores laterales. Todo este sistema está integrado en la cabeza del SFM.

1.2.3. Sistema de posicionamiento y barrido

La aproximación de la punta a la muestra y el barrido o escaneo sobre la superficie de ésta, es otro de los sistemas fundamentales en un SFM. La precisión requerida es del orden de pm, ya que la distancia entre punta y muestra será de unos pocos nm. Para conseguirlo se emplean cerámicas piezoeléctricas de Titanato Zirconato de Plomo (PZT), del tipo $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ con las que se puede alcanzar resolución subnanométrica. Los materiales piezoeléctricos están formados por cristales ferroeléctricos microscópicos. En las cerámicas de tipo PZT estos cristales

tienen una estructura tipo Perovskita, en la que la propia simetría de la estructura da lugar a un dipolo eléctrico, por el hecho de no coincidir los centros de simetría de las cargas positivas y negativas. Este dipolo es el responsable de que se produzca una diferencia de potencial eléctrico al someter el material a una deformación mecánica, lo que se conoce como efecto piezoeléctrico. Si el efecto es inverso, el material se deforma al aplicar un voltaje externo, y así es como se realiza el desplazamiento que da lugar al barrido en cada eje. Existen diferentes tipos de geometrías y montajes de piezoeléctricos empleados en SFM. Los desplazamientos dependen de las características físicas y geométricas de cada piezoeléctrico en particular, por lo que es necesario realizar una calibración previa (cuántos nm se desplaza por cada V aplicado). Además, es necesario tener en cuenta los problemas habituales de los piezoeléctricos como son la no linealidad, histéresis o *creep*.

1.3. El microscopio utilizado en esta tesis

El microscopio utilizado en esta tesis es un microscopio comercial de Nanotec Electrónica (**Fig.1.6**) sobre el que se han realizado varias modificaciones para mejorar la relación señal-ruido del sistema de detección. En primer lugar, se ha instalado un sistema antivibratorio formado por una base de granito, colgada unos 2m del techo por cuatro puntos, sobre la que se sitúa el microscopio. De esta forma se consigue aislar el microscopio del suelo del laboratorio que oscila a una frecuencia de entre 1-10Hz con una amplitud de varias micras. En segundo lugar, se ha reducido el ruido del sistema de detección del microscopio por medio de:

- La maximización de la sensibilidad del microscopio utilizando un diodo láser monomodo como fuente de haz estable de luz. Su característica principal es que mejora significativamente la estabilidad direccional del haz láser, es decir, el láser “sale más recto”.
- La mejora del ruido de los conversores IV del fotodiodo utilizando un amplificador diferencial de voltaje.

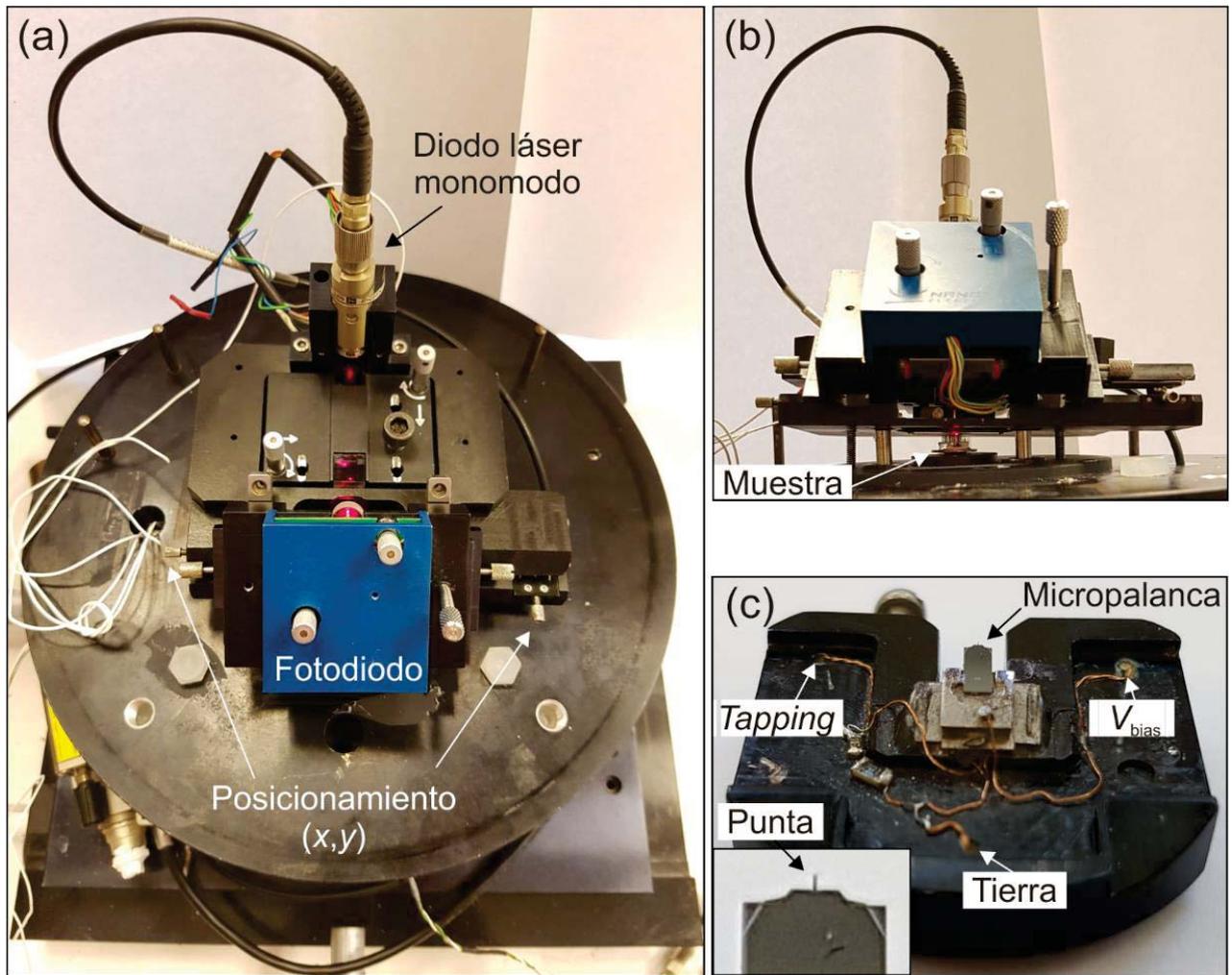


Fig.1.6. (a) Fotografía del SFM de Nanotec utilizado para las medidas. (b) Fotografía de la cabeza de posicionamiento (x,y) del microscopio. (c) Fotografía del "portaflejes" y zoom en el final de la micropalanca.

1.3.1. Unidad de control

El control del microscopio se lleva a cabo por medio de un ordenador con un programa informático que controla una unidad electrónica (Dulcinea) y un procesador digital de señales (DSP, *Digital Signal Processor*, M6701). Con el programa WSxM¹⁵ se maneja el microscopio y se adquieren los datos en tiempo real. El mismo programa se utiliza también para procesar los datos adquiridos.

El DSP recoge y procesa la señal procedente del fotodiodo y controla el movimiento del piezo-escáner y el sistema de retroalimentación. Este sistema es la

base del funcionamiento del microscopio, ya que proporciona los valores de voltaje apropiados para que el piezoeléctrico acerque la muestra hacia la punta hasta que ésta sienta la interacción y compara esta interacción con un parámetro de referencia o *set point*, de manera que la diferencia entre ellos se haga cero. Este procesamiento de la señal se hace a través de un sistema PI (Proporcional Integral) integrado en el DSP. Así pues, el movimiento del piezoeléctrico en la dirección z se controla mediante este sistema de retroalimentación o *feedback*.

Para realizar una imagen es necesario, además, que se desplacen los ejes del plano de la muestra. Los datos de la imagen se adquieren línea a línea, esto es, el piezoeléctrico xy desplaza la muestra respecto a la punta en la dirección x , o eje rápido, y cuando ha adquirido la línea completa se desplaza en la dirección y , o eje lento, para realizar una nueva línea en la dirección x . El tiempo de adquisición depende de la velocidad del barrido y del número de líneas que forman la imagen.

1.3.2. La Electrónica: el PLL

La unidad electrónica Dulcinea (con 16 canales de entrada y otros 16 de salida, todos de 16 bits de precisión), está conectada al DSP, que se controla en tiempo real por el ordenador a través del programa de adquisición y tratamiento de datos WSxM.

Para las medidas en modos dinámicos se utiliza, además del sistema de retroalimentación principal, un sistema adicional de retroalimentación secundario: el PLL (*Phase Locked Loop*). Cambios en la interacción punta-muestra del sistema inducen cambios en la frecuencia de resonancia. El PLL “sigue” estos cambios de frecuencia y mantiene el valor de desfase en cero, de esta manera siempre trabajamos en resonancia con valores máximos de amplitud.¹⁶ Por tanto, los cambios en la frecuencia de resonancia se recogen como una medida local de la interacción punta-muestra. La gran ventaja de trabajar con PLL es que los valores de la interacción recogidos como cambios en frecuencia están físicamente bien calibrados, en Hz, y se

pueden tomar como una medida directa de la interacción punta-muestra. Para valores bajos de interacción, la señal de frecuencia es proporcional a la señal de fase. El PLL permite operar con un ancho de banda grande, de hasta 8kHz o incluso 30kHz. Con estas mejoras se consigue que el sistema de detección tenga una densidad de ruido de unos $25\text{fmHz}^{-1/2}$, aportando un límite de detección menor de 10pm con un ancho de banda de 100kHz. Se han obtenido sensibilidades parecidas con otras técnicas de reducción de ruido.^{17,18}

1.3.3. El sistema de barrido

El SFM usado para las medidas realizadas en esta tesis, emplea un tubo piezoeléctrico o piezo-escáner con la cerámica piezoeléctrica situada entre dos electrodos metálicos (uno en la superficie interna y otro en la externa), que hacen que el tubo se contraiga o expanda al aplicar voltaje entre ambos electrodos (**Fig.1.7**). El tubo se dispone orientado en la dirección z , perpendicular al plano de la muestra (x, y). En esta tesis se han empleado dos tipos de tubos piezoeléctricos, uno para tamaños grandes (hasta $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) y otro para tamaños pequeños (hasta $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$) y por tanto con mayor resolución a pequeña escala.

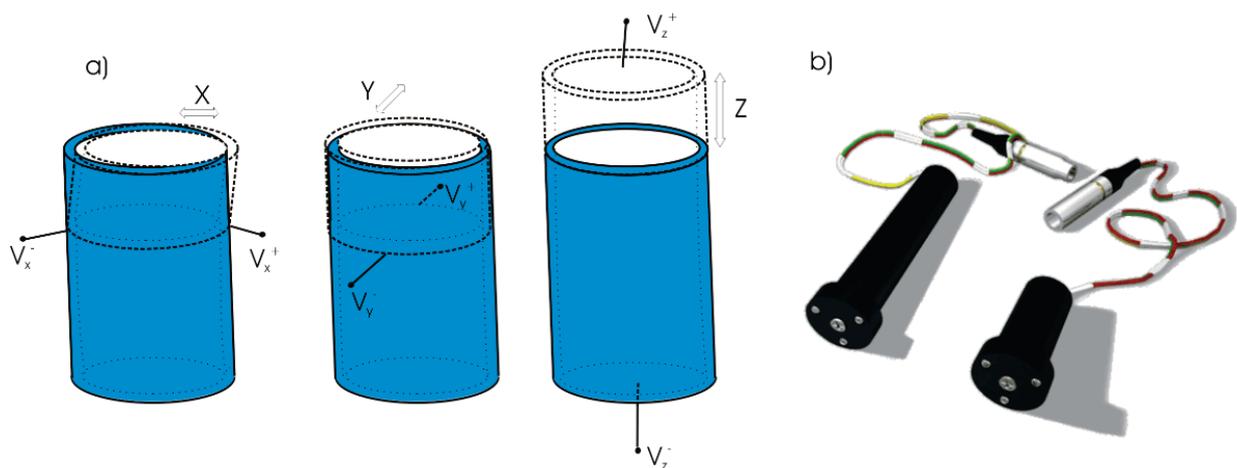


Fig.1.7 (a) Movimiento del tubo piezoeléctrico en las direcciones x , y , z al aplicar un campo eléctrico perpendicular a dichas direcciones. (b) Esquema de los tubos piezoeléctricos largo y corto utilizados.

1.4. La interacción punta-muestra

1.4.1. Tipos de interacción

El principio básico de cualquier método de SPM es la interacción entre la sonda y la muestra, y la resolución en estas técnicas está limitada por la geometría de la sonda. El alcance de los distintos tipos de fuerzas (interacciones) es de enorme importancia en microscopía de fuerzas, porque las diferentes partes de la sonda (punta y micropalanca) contribuyen de forma distinta a la fuerza total medida. Por ejemplo, en la interacción química sólo contribuyen los últimos átomos de la punta, mientras que en la interacción electrostática tanto la totalidad de la punta como de la micropalanca juegan un papel importante

Las interacciones que tienen lugar entre la punta y la muestra son variadas y dependen de la naturaleza de ambas: interacciones electrostáticas, magnéticas, Van der Waals, químicas, elásticas, etc.

$$I_{\text{punta-muestra}} = I^{\text{mag}} + I^{\text{elec}} + I^{\text{VdW}} + I^{\text{quím}} + I^{\text{elast}} \quad (1.4)$$

Analizando las distintas contribuciones de las interacciones que se dan entre punta y muestra se puede acceder a las distintas propiedades de los materiales en la escala nanométrica. Sin embargo, esto no es sencillo debido a que las contribuciones de las distintas interacciones suelen aparecer mezcladas y discriminar entre ellas para obtener las propiedades "puras" es complicado.

Podemos distinguir entre interacciones de largo alcance (magnética, electrostática) de medio alcance (Van der Waals) y de corto alcance (formación de enlaces, repulsión de Pauli, elástica, fricción, adhesión y capilaridad). En la **Fig.1.8** se muestra un esquema de las interacciones punta-muestra en función de la distancia.

La **interacción magnética** aparece cuando punta y muestra son magnéticas. Es debida a la presencia de dipolos magnéticos en la punta y la superficie de la muestra. Esta interacción se mide con el microscopio de fuerzas magnéticas

(*Magnetic Scanning Force Microscope*, MSFM),^{19,20} y permite estudiar los dominios magnéticos de las muestras.

La **interacción electrostática** siempre está presente. En el caso de puntas y muestras aislantes, es debida a cargas localizadas atrapadas en las superficies de punta y muestra. En el caso de puntas y muestras conductoras, la interacción electrostática aparece cuando se encuentran a diferente potencial. Para poder medirla se requiere que la punta sea conductora, y se mide con el microscopio de fuerzas electrostáticas (*Electrostatic Scanning Force Microscope*, ESFM) y microscopio Kelvin (*Scanning Kelvin Probe Microscope*, SKPM),²¹ que permiten estudiar la electrostática, el potencial de contacto o el doblamiento de bandas del sistema punta-muestra.

La **interacción de Van der Waals** es una interacción debida a las fluctuaciones entre los momentos dipolares de los átomos y a su polarización mutua. Para dos átomos a distancia z , $I^{vdW} \propto 1/z^6$.²¹ La contribución más importante a la interacción Van der Waals es la fuerza de dispersión, que es una interacción de medio alcance y siempre está presente entre partículas, y más concretamente, entre una punta y una superficie. La interacción de Van der Waals entre una punta y una superficie se puede aproximar con una esfera que se acerca a un cuerpo semi-infinito:

$$I^{vdW} = -\frac{HR}{6z} \quad (1.5)$$

Donde H es la constante de Hamaker, que depende de la naturaleza de la punta, de la superficie y del medio. En vacío, y para la mayoría de sólidos, tiene un valor del orden de $10^{-19}J$.

Las **interacciones químicas** aparecen a distancias punta-muestra muy pequeñas ($<1nm$). Son debidas a la atracción para la formación de enlaces y a la repulsión de Pauli. Cuando hay predominio de las interacciones de corto alcance repulsivas, se considera que la punta y la muestra están en contacto.

Las **interacciones elásticas** aparecen cuando dos partículas entran en contacto y se deforman elásticamente por la influencia tanto de una fuerza externa, como por las fuerzas de atracción superficiales que mantienen las superficies en contacto, incluso cuando el valor de la fuerza externa es cero. El radio de contacto a_{cont} entre una punta de radio R y una superficie se define en primera aproximación a través del modelo de Hertz:²²

$$a_{cont} = \sqrt[3]{\frac{RF_N}{E^*}} \quad (1.6)$$

Donde E^* es el módulo de Young efectivo entre la punta y la superficie y F_N la fuerza normal. Un valor típico del radio es de contacto es unos 2nm.

La fuerza de fricción aparece cuando hay desplazamiento en contacto entre punta y muestra, y su efecto es el de torcer lateralmente la micropalanca. La fuerza de adhesión en SFM se define como la que aparece cuando se separa la punta de la superficie de la muestra partiendo del contacto mecánico. Además de esta adhesión intrínseca entre punta y muestra, la fuerza de adhesión medida en SFM incluye la fuerza de capilaridad que aparece al condensarse agua entre las dos superficies (formación de cuellos líquidos) cuando se realizan medidas al aire.²³⁻²⁵

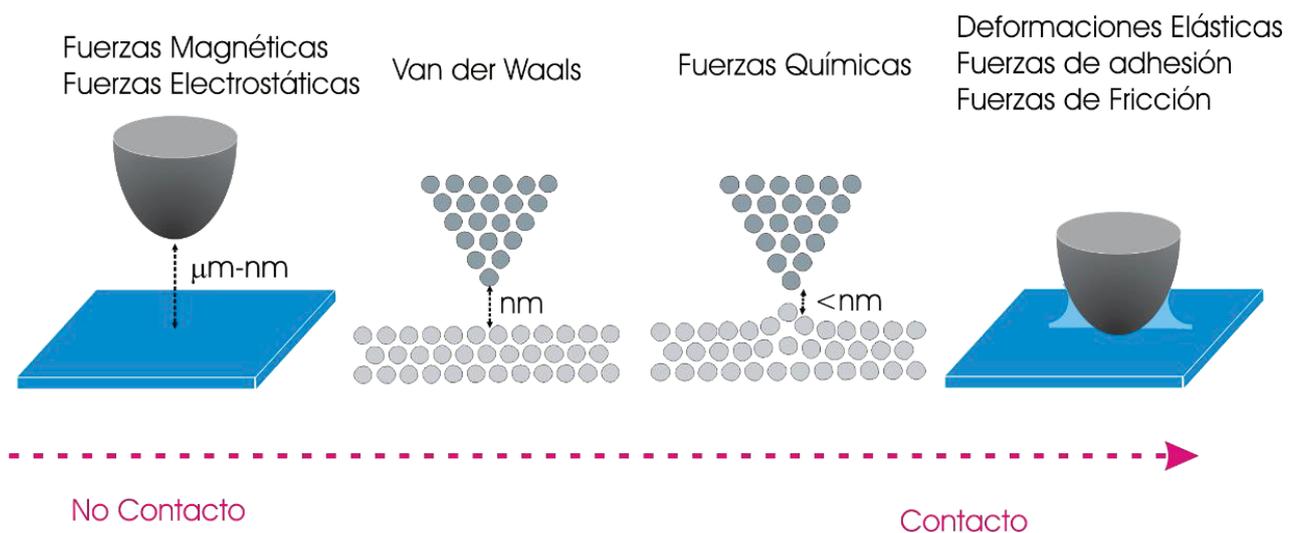


Fig.1.8. Tipos de interacción punta-muestra en función de la distancia entre ellas.

1.4.2. El movimiento de la micropalanca

1.4.2.1. La deflexión de la micropalanca

Puesto que el fundamento en SFM es la medida de la interacción entre la punta y la muestra, es muy importante describir y entender esta interacción. Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra de manera estática, la interacción entre punta y muestra ejerce una fuerza que tira de la micropalanca. Esta interacción se puede modelar como dos muelles en serie, que representan la micropalanca y la superficie de la muestra.²⁶⁻²⁸ Como puede verse en la **Fig.1.9**, d es la deflexión o doblez de la micropalanca, z es la distancia punta-muestra y D la distancia entre la base de la micropalanca y la superficie, donde $D = d + z$. En condiciones experimentales, D es la distancia que se varía mediante el elemento piezoeléctrico.

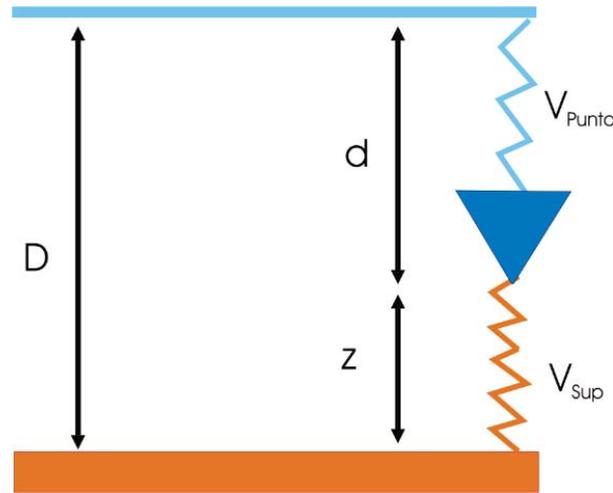


Fig.1.9. Interacción entre la micropalanca del SFM y la superficie de la muestra representada como la unión de dos muelles en serie, con un potencial elástico para la micropalanca (V_{punta}) y otro potencial para la superficie (V_{sup}). Además se muestran las distancias z , d y D .

El potencial asociado a este sistema será la suma del potencial elástico de la micropalanca (con constante de fuerza k_{micro}) más el potencial superficial:

$$V_{tot}(z, D) = V_{sup} + \frac{1}{2}k_{micro}(D - z)^2 \quad (1.7)$$

Si aplicamos condiciones de equilibrio estable:

$$F(z, D) \equiv -\frac{\partial V_{tot}}{\partial z} = -\frac{\partial V_{sup}}{\partial z} + k_{micro}(D - z) = 0 \quad (1.8)$$

$$k_{efec}(z, D) \equiv \frac{\partial^2 V_{tot}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 V_{sup}}{\partial z^2} + k_{micro} \geq 0 \quad (1.9)$$

La ecuación (1.8) nos da la posición z de equilibrio y la ecuación (1.9) nos da la condición de estabilidad. Si la micropalanca es muy blanda ($k_{micro} \ll$), en presencia de potenciales atractivos fuertes, la condición (1.9) no se cumple y la punta salta sobre la superficie. La distancia a la que sucede se denomina distancia de salto al contacto y en ella se cumple que $k_{efec}(z_{salto}, D) = 0$.

1.4.2.2. La curva Fuerza vs distancia en aire: $Fvs\Delta D$

La curva que describe la deflexión de la micropalanca en función de la distancia punta-muestra, se conoce como curva fuerza frente a distancia $Fvs\Delta D$. Cuando la punta está lejos de la muestra no actúan fuerzas y la curva es horizontal (**Fig.1.10** tramo 1-2). En los alrededores del punto 2 ($D \sim 10 \text{ nm}$) la punta empieza a ser atraída por fuerzas conservativas (Van der Waals y electrostáticas) que doblan la micropalanca hacia abajo. Estas fuerzas son débiles ($\sim pN$) y por tanto difíciles de detectar en el modo de detección de fuerzas. Al sobrepasar el punto 2, punta y muestra se encuentran lo suficientemente próximas como para que se forme un cuello líquido a partir de la humedad existente en las superficies de punta y muestra. Este cuello tira de la punta hacia la muestra abruptamente (punto 3). Este punto se denomina salto al contacto porque a partir de este momento punta y muestra se encuentran en contacto mecánico y la curva depende principalmente del carácter hidrófilo de la muestra así como de la dureza de la micropalanca, de la humedad relativa, etc. Más allá del punto 3 actúan las fuerzas repulsivas.

Cuando la superficie es dura, la rigidez del contacto entre punta y muestra es mayor que la constante de fuerza de la micropalanca y la curva $Fvs\Delta D$ crece linealmente conforme punta y muestra se siguen aproximando (tramo 3-4 de la

1.4.2.3. La dinámica de la micropalanca

Si se hace oscilar la micropalanca cerca de su frecuencia de resonancia, su movimiento es función del tiempo, y puede describirse en buena aproximación con la ecuación de Newton de un oscilador forzado y amortiguado:

$$m_{micro} \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = -\frac{\partial V_{sup}}{\partial z} + k_{micro}(D - z) - \frac{m_{micro}\omega_0}{Q} \frac{\partial z}{\partial t} + F_0 \cos(\omega t) \quad (1.12)$$

Donde Q es el factor de calidad de la micropalanca, ω_0 su frecuencia de resonancia libre, m_{micro} la masa de la micropalanca y $F_0 \cos(\omega t)$ la fuerza aplicada externamente.

En ausencia de interacción entre punta y muestra y para amplitudes de oscilación suficientemente pequeñas, la frecuencia de resonancia de una micropalanca libre de sección homogénea es:²⁹

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_{micro}}{m_{efec}}} \quad \text{con } m_{efec} \approx 0.24m_{micro} \quad (1.13)$$

Y la amplitud de vibración $A(\omega)$ es una función de Lorentz centrada en ω_0 .¹⁶

Cuando punta y muestra están cerca, el potencial de interacción actúa como un muelle con una k_{efec} variable:

$$k_{efec} = k_{micro} + \frac{\partial F_{sup}(z)}{\partial z} \quad (1.14)$$

Por lo que el gradiente de fuerza induce un cambio en la frecuencia de resonancia del sistema (ω_{efec}). Este cambio en ω_{efec} provoca un desplazamiento en la curva de Lorentz, hacia valores más bajos en el caso de fuerzas atractivas y hacia valores más altos en el de fuerzas repulsivas:

$$\omega_{efec} = \sqrt{\frac{k_{efec}(z)}{m_{efec}}} = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\partial F_{sup}(z)/\partial z}{k_{micro}}} \quad (1.15)$$

En general, las interacciones típicas como la de Van der Waals, la electrostática o las interacciones repulsivas presentan un comportamiento altamente no lineal, por lo que la ecuación anterior no tiene una solución analítica. Se han publicado

distintos trabajos con estudios teóricos y cálculos numéricos que intentan resolver este problema no lineal.³⁰⁻³³ No obstante, si la amplitud de oscilación es suficientemente pequeña, el sistema puede aproximarse a un oscilador armónico forzado y amortiguado con una frecuencia:

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\partial F_{sup}(z)/\partial z}{k_{micro}}} \approx \omega_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\partial F_{sup}(z)/\partial z}{k_{micro}}\right) \quad (1.16)$$

$$\Delta\omega(z) \approx \frac{1}{2} \omega_0 \frac{\partial F_{sup}(z)/\partial z}{k_{micro}} \quad (1.17)$$

1.4.2.4. La curva frecuencia frente a distancia: ω vs ΔD

En la **Fig.1.11** se recogen las curvas típicas de frecuencia frente a distancia (ω vs ΔD) de acercamiento y alejamiento. Estas curvas se obtienen con espectroscopía de fuerzas trabajando al aire, y representan los cambios en ω debidos a la interacción punta-muestra. Cuando la micropalanca se encuentra lejos de la superficie de la muestra (tramo 1-2), oscila a su frecuencia de resonancia libre (ω_0). Conforme comienza a acercarse a la muestra, la frecuencia de resonancia cambia de valor debido a la interacción entre punta y muestra.

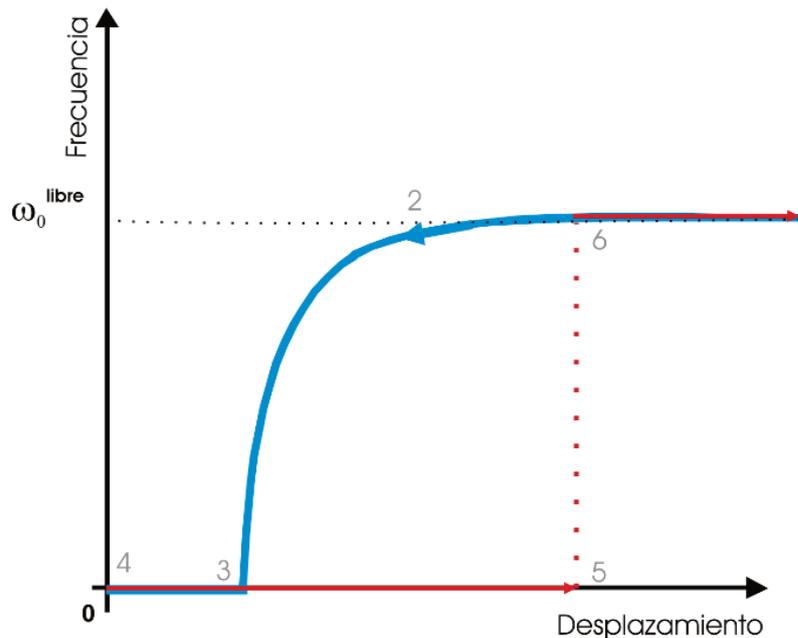


Fig.1.11. Curva ω vs ΔD . Curva de acercamiento (azul) y de alejamiento (rojo).

Las fuerzas en el tramo 2-3 son atractivas (Van der Waals y electrostática), por lo que la frecuencia de resonancia del sistema disminuye. En el punto 3 se alcanza el contacto con la superficie de la muestra y la micropalanca deja de oscilar.

En la curva de alejamiento, la oscilación no se recupera hasta que punta y muestra dejan de estar en contacto (punto 5). Este punto de separación de la curva de alejamiento no coincide con el punto 3 de contacto de la curva de acercamiento, debido a la adhesión existente entre punta y muestra. A partir de este momento, la micropalanca vuelve a oscilar con ω_0 (punto 6).

Cuando se realizan experimentos de espectroscopía en medidas dinámicas, se recogen simultáneamente tanto las curvas $F vs \Delta D$ como las curvas $\omega vs \Delta D$. Haciendo esto, se obtiene una medida de la interacción punta-muestra como cambios en la fuerza o como cambios en la frecuencia de resonancia. En este apartado hemos asumido que las variaciones en la frecuencia de resonancia son independientes de la amplitud de oscilación, lo cual sólo es cierto para amplitudes de oscilación suficientemente pequeñas. Como se detallará más adelante, el empleo de pequeñas amplitudes de oscilación tiene grandes ventajas en las medidas de SFM al aire.

1.5. Modos de operación en SFM

En SFM existen diferentes modos de operación que se suelen separar en modos dinámicos o estáticos, dependiendo de si la micropalanca se excita externamente o no a su frecuencia de resonancia. En ausencia de fuerzas eléctricas, magnéticas o de capilaridad, la interacción entre punta y muestra está gobernada por fuerzas intermoleculares. La curva de potencial de la **Fig.1.12** es la típica curva universal de interacción entre átomos, moléculas y también entre dos superficies, y en particular, entre la punta y la superficie de la muestra en un SFM. Como puede verse en la curva de potencial, la interacción entre la punta y la muestra se caracteriza por la existencia de dos regímenes: un régimen atractivo ($F < 0$) y otro repulsivo ($F > 0$). Estos regímenes definen los dos rangos básicos de interacción en

SFM: el rango de no contacto, en el que la punta no llega a tocar la muestra; y el rango de contacto, en el que punta y muestra están en contacto físico. Atendiendo a estos criterios se obtienen los modos de trabajo.

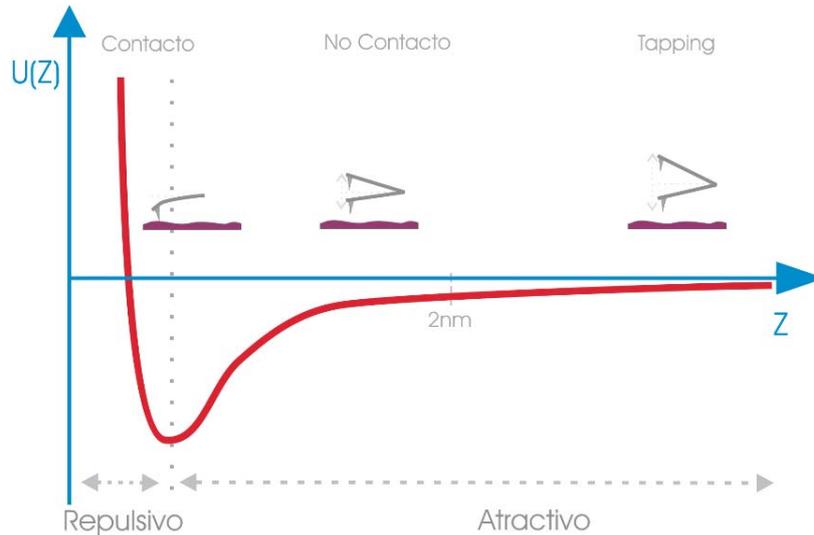


Fig.1.12. Curva de potencial $U(z)$. Describe la interacción punta-muestra en función de su distancia relativa z .

1.5.1. Modos estáticos

El **modo de contacto** es el modo estático más importante.²¹ La punta está siempre en contacto mecánico con la superficie de la muestra. En este modo se registran superficies topográficas de fuerza constante. Esto se consigue empleando la deflexión del fleje causada por la fuerza normal como señal de *feedback*.

La resolución lateral de las medidas en este modo está limitada por el valor del radio de contacto entre la punta y la superficie definido en la ecuación (1.6). Este modo es capaz de proporcionar imágenes de la periodicidad atómica en condiciones ambientales, de superficies como mica, grafito (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG) y Au. Además de la fuerza normal, en el modo de contacto están también presentes siempre las fuerzas laterales. Suelen ser fuerzas de fricción aunque también pueden provenir de la descomposición de la fuerza normal. Producen torsiones de la micropalanca y su detección se usa para la representación de mapas de fricción.^{26,34,35}

Otro modo considerado estático es el **modo jumping**.³⁶ En este modo se divide la región que se quiere medir en un número determinado de puntos. En cada uno de ellos se realiza una curva $Fvs\Delta D$ que se analiza inmediatamente mediante la electrónica de control. La topografía se mide cuando punta y muestra están en contacto utilizando la fuerza normal como señal de retroalimentación. En este modo el contacto es, por tanto, intermitente y el desplazamiento entre puntos de medida se realiza con la punta lejos de la superficie (sin fuerzas de cizalla). Los ciclos de acercamiento y alejamiento de la punta, registrados en cada punto, se usan para obtener mapas de adhesión.

1.5.2. Modos dinámicos

Los modos dinámicos (*Dynamic Scanning Force Microscopy*, DSFM) se iniciaron a finales de los años 80¹⁹ y principios de los 90,³⁷ como solución a los daños que se pueden causar en las superficies cuando se caracterizan en el modo de contacto, debidos a las fuerzas de fricción a las que se someten. En DSFM la micropalanca se hace oscilar a su frecuencia de resonancia con amplitudes de entre 1-100nm, y se miden cambios en las propiedades vibratorias de la micropalanca debidos a las interacciones punta-muestra. Las propiedades vibratorias pueden ser la frecuencia de resonancia, la amplitud de oscilación, o la fase entre la excitación y la oscilación de la micropalanca.

Los modos dinámicos se diferencian por los parámetros de *feedback* empleados para medir la topografía de la superficie de una muestra. Existen dos tipos: el **modo dinámico de modulación en amplitud**, **AM-DSFM**, que emplea la amplitud de oscilación como parámetro de *feedback*, y el **modo dinámico de modulación en frecuencia**, **FM-DSFM**, que emplea la frecuencia de resonancia como parámetro de *feedback*.

El modo AM-DSFM se utiliza mayormente en medidas la aire o en líquidos.³⁸ Dependiendo del rango de interacción que ve la punta se pueden diferenciar dos

submodos AM-DSFM. El denominado **modo de no contacto modulado en amplitud NC-AM-DSFM** se da cuando la amplitud de oscilación no es muy grande ($<10\text{nm}$) o para micropalancas relativamente blandas ($k_{micro} \sim 2 \text{ N/m}$). La punta sólo recorre la parte atractiva del potencial durante cada oscilación y no mantiene contacto mecánico con la muestra en ningún momento.

El conocido como **modo "tapping" o contacto intermitente**, se da cuando en cada oscilación la punta toca la muestra en el punto de retorno inferior. En este modo se suelen emplear amplitudes de oscilación grandes (5-50nm) y micropalancas duras ($k_{micro} \sim 40 \text{ N/m}$). Experimentalmente, trabajar con amplitudes grandes es más fácil puesto que la relación señal-ruido es muy buena y la oscilación es muy estable. Sin embargo, el análisis de los resultados es complejo. Durante la oscilación, la punta recorre todo el potencial pasando del rango atractivo al repulsivo. El potencial depende fuertemente de la distancia, y el sistema es altamente no lineal debido a los efectos que introducen las variaciones en el gradiente de fuerzas durante cada oscilación.^{31,39} Esto hace necesario el desarrollo de complicados algoritmos para interpretar los datos para obtener información cuantitativa.^{31,40,41}

En segundo lugar, cuando se miden muestras frágiles como pueden ser las biológicas, se deben aplicar fuerzas muy bajas para que no se produzcan desplazamientos de las moléculas o incluso cambios estructurales.⁴² Para conseguirlo, se ha de trabajar en el régimen atractivo, a grandes distancias entre punta y muestra, lo que hace que la resolución de las imágenes disminuya.³⁰ Finalmente, cuando se trabaja en AM-DSFM, la interacción entre punta y muestra está afectada por interacciones no triviales, difíciles de controlar, debidas al contacto intermitente entre punta y muestra o a inestabilidades inducidas por la formación y ruptura de cuellos líquidos.^{23,25} La presencia de estas inestabilidades, que cambian la interacción entre punta y muestra de una manera imprevisible, hace difícil medir las propiedades físicas de la muestra.

Este hecho es particularmente importante cuando se miden propiedades electrostáticas mediante ESFM o SKPM. De cara a obtener datos cuantitativos, lo

deseable es trabajar en un modo ideal de no contacto, en el que solamente estén presentes fuerzas conservativas atractivas. Para ello, normalmente se utiliza el “*lift mode*”, que consiste en realizar dos pasadas de cada una de las líneas de la imagen, y en la que la línea empleada para electrostática se toma a una distancia mayor que la línea empleada para topografía, de forma que se asegure que sólo están presentes fuerzas conservativas.

Una medida de propiedades electrostáticas ideal sería tomada en el régimen conservativo, preferentemente lineal, a la menor distancia posible de la muestra. Para cumplir esto, se necesitan amplitudes de oscilación muy pequeñas, no accesibles en los modos AM-DSFM. Una posible solución para obtener simultáneamente imágenes de topografía y electrostática o magnetismo es trabajar en el modo dinámico de **modulación en frecuencia FM-DSFM**.⁴³ En este modo la micropalanca se mantiene oscilando con una amplitud fija a su frecuencia de resonancia, y los cambios en frecuencia debidos a las fuerzas que actúan entre punta y muestra, sirven como fuente de contraste para formar imágenes topográficas con un cambio de frecuencia constante.⁴⁴ Este modo emplea amplitudes de oscilación pequeñas (0.1-10nm) y se opera en el rango atractivo, por lo que punta y muestra nunca están en contacto mecánico.

Éste el modo utilizado habitualmente en UHV.⁴⁵ También se ha utilizado en líquidos, obteniendo incluso resolución atómica.¹⁷ Sin embargo, hasta hace unos pocos años no se ha empleado en medidas al aire.¹⁸ Recientemente, se ha mostrado que es posible trabajar en modo FM-DSFM al aire a pesar de la gran diferencia de factor de calidad de la micropalanca en aire y UHV. El empleo de este modo en medidas al aire con amplitudes de oscilación pequeñas (<2nm) se muestra superior en términos de resolución espacial y minimización de la interacción entre punta y muestra, cuando se compara con el AM-DSFM clásico. Es más, combinado con SKPM o ESFM es capaz de proporcionar información cuantitativa de propiedades como el potencial de contacto.⁴⁶

1.6. Bibliografía

1. Crommie, M. F., Lutz, C. P. & Eigler, D. M. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. *Science* **262**, 218–220 (1993).
2. Binnig, G. & Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **126**, 236–244 (1983).
3. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
4. Giessibl, F. J. Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy. *Science* **267**, 68–71 (1995).
5. Sugimoto, Y. *et al.* Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature* **446**, 64–67 (2007).
6. Horber, J. K. H. Scanning Probe Evolution in Biology. *Science* **302**, 1002–1005 (2003).
7. Moreno-Herrero, F. *et al.* Mesoscale conformational changes in the DNA-repair complex Rad50/Mre11/Nbs1 upon binding DNA. *Nature* **437**, 440–443 (2005).
8. Terris, B. D., Stern, J. E., Rugar, D. & Mamin, H. J. Contact electrification using force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2669–2672 (1989).
9. Xie, X. N., Chung, H. J., Sow, C. H. & Wee, A. T. S. Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **54**, 1–48 (2006).
10. Binnig, G. & Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615–625 (1987).
11. Sader, J. E. *et al.* Spring constant calibration of atomic force microscope cantilevers of arbitrary shape. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 103705 (2012).
12. Green, C. P. *et al.* Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 1988 (2004).
13. Meyer, G. & Amer, N. M. Novel optical approach to atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045 (1988).

14. Alexander, S. *et al.* An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever. *J. Appl. Phys.* **65**, 164 (1989).
15. Horcas, I. *et al.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
16. Dürig, U., Züger, O. & Stalder, A. Interaction force detection in scanning probe microscopy: Methods and applications. *J. Appl. Phys.* **72**, 1778–1798 (1992).
17. Fukuma, T., Kobayashi, K., Matsushige, K. & Yamada, H. True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 034101 (2005).
18. Fukuma, T. & Jarvis, S. P. Development of liquid-environment frequency modulation atomic force microscope with low noise deflection sensor for cantilevers of various dimensions. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 043701 (2006).
19. Martin, Y. & Wickramasinghe, H. K. Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1455 (1987).
20. Sáenz, J. J. *et al.* Observation of magnetic forces by the atomic force microscope. *J. Appl. Phys.* **62**, 4293 (1987).
21. Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip. *Mater. Today* **6**, 59 (2003).
22. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. (Academic Press, 2015).
23. Colchero, J., Storch, A., Luna, M., Gómez Herrero, J. & Baró, A. M. Observation of Liquid Neck Formation with Scanning Force Microscopy Techniques. *Langmuir* **14**, 2230–2234 (1998).
24. Luna, M., Colchero, J. & Baró, A. M. Intermittent contact scanning force microscopy: The role of the liquid necks. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3461–3463 (1998).
25. Sahagún, E., García-Mochales, P., Sacha, G. M. & Sáenz, J. J. Energy Dissipation due to Capillary Interactions: Hydrophobicity Maps in Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **98**, (2007).
26. Colchero, J. *Reibungskraftmikroskopie*. (Hartung-Gorre, 1993).
27. Colchero, J., Baró, A. M. & Marti, O. Energy dissipation in scanning force microscopy-friction on an atomic scale. *Tribol. Lett.* **2**, 327–343 (1996).

28. Gil, A. Estudio de la interacción punta-muestra en la microscopía de fuerzas y su aplicación para la visualización de procesos de adsorción en superficies. *Study of the tip-sample interaction at the scanning force microscopy and its application to the visualization of adsorption processes on surfaces* (2001).
29. Cleveland, J. P., Manne, S., Bocek, D. & Hansma, P. K. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 403–405 (1993).
30. García, R. & San Paulo, A. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. *Phys. Rev. B* **60**, 4961–4967 (1999).
31. García, R. & San Paulo, A. Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface. *Phys. Rev. B* **61**, R13381–R13384 (2000).
32. Aimé, J. P., Boisgard, R., Nony, L. & Couturier, G. Nonlinear Dynamic Behavior of an Oscillating Tip-Microlever System and Contrast at the Atomic Scale. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3388–3391 (1999).
33. Nony, L., Boisgard, R. & Aimé, J. P. Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode. *J. Chem. Phys.* **111**, 1615–1627 (1999).
34. Munuera, C. & Ocal, C. Real time scanning force microscopy observation of a structural phase transition in self-assembled alkanethiols. *J. Chem. Phys.* **124**, 206102 (2006).
35. Munuera López, Carmen. Structural, mechanical and transport characterization of organosulfur nanoscale molecular films. (Universidad Autónoma de Madrid, 2007).
36. de Pablo, P. J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J. & Baró, A. M. Jumping mode scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3300–3302 (1998).
37. Thundat, T. *et al.* Atomic force microscopy of single- and double-stranded deoxyribonucleic acid. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **11**, 824–828 (1993).

38. García, R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surf. Sci. Rep.* **47**, 197–301 (2002).
39. Albrecht, T. R., Grütter, P., Horne, D. & Rugar, D. Frequency modulation detection using high- Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys.* **69**, 668–673 (1991).
40. Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K. & Elings, V. B. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surf. Sci. Lett.* **290**, L688–L692 (1993).
41. Lee, S. I., Howell, S. W., Raman, A. & Reifenberger, R. Nonlinear dynamics of microcantilevers in tapping mode atomic force microscopy: A comparison between theory and experiment. *Phys. Rev. B* **66**, (2002).
42. Giessibl, F. J. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B* **56**, 16010–16015 (1997).
43. Dürig, U. Interaction sensing in dynamic force microscopy. *New J. Phys.* **2**, 5–5 (2000).
44. San Paulo, A. & García, R. High-Resolution Imaging of Antibodies by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy: Attractive and Repulsive Tip-Sample Interaction Regimes. *Biophys. J.* **78**, 1599–1605 (2000).
45. Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949–983 (2003).
46. Palacios-Lidón, E., Pérez-García, B. & Colchero, J. Enhancing dynamic scanning force microscopy in air: as close as possible. *Nanotechnology* **20**, 085707 (2009).

2. SKPM

2.1 La interacción electrostática

Las medidas de esta tesis se centran principalmente en el estudio de propiedades electrostáticas en la escala nanométrica, por lo que en este capítulo se describe en profundidad la interacción electrostática entre punta y muestra, así como las diferentes técnicas afines al SFM con las que es posible medir dichas propiedades.

2.1.1 El condensador plano paralelo y el potencial de contacto

En el caso general de dos superficies metálicas, entre las que se aplica una diferencia de potencial (**Fig.2.1**), la interacción o energía electrostática (W_{elec}) asociada al campo eléctrico que se genera debido a la acumulación de cargas en la superficie, es de la forma:

$$W_{elec} = \int_{vol} dx dy dz \frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}^2(x, y, z) \quad (2.1)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y \vec{E} es el campo eléctrico.¹ En el caso particular de un condensador plano-paralelo, con dos placas metálicas de superficie A separadas una distancia d , el campo eléctrico es uniforme y la integral es trivial. La energía electrostática que almacena el condensador cargado queda de la forma:

$$W_{elec} = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} C(d)V^2 \quad (2.2)$$

Donde es $C = \epsilon_0 A/d$ y V la diferencia de potencial entre las placas del condensador.

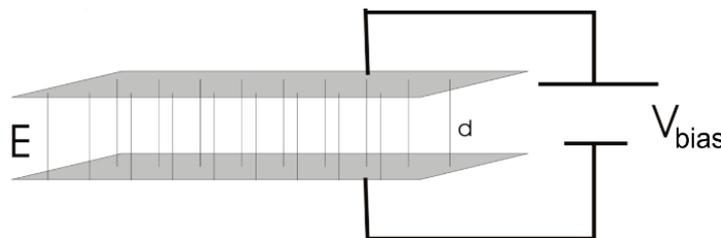


Fig.2.1. Campo eléctrico \vec{E} inducido entre las placas de un condensador plano paralelo separadas una distancia d al aplicar una diferencia de potencial V_{bias} entre ellas.

En el caso general, cuando los materiales de las placas son distintos, la diferencia de potencial V entre las placas, viene no sólo del voltaje externo aplicado (V_{bias}), sino también del potencial de contacto (V_{CP}) clásico asociado con la diferencia de funciones de trabajo ($\Delta\phi$) entre los dos materiales, $V_{CP} = \Delta\phi/e$, (donde e es la carga del electrón), por lo que: $V = V_{bias} - V_{CP}$.

La función de trabajo (ϕ) es el trabajo necesario para transferir un electrón desde el nivel de Fermi (E_F) de un sólido al vacío (E_V). La función de trabajo es muy sensible al estado de la superficie de un sólido. Depende no sólo del material sino también de la orientación cristalográfica de la superficie y cambia de forma significativa en presencia de una capa de óxido o de átomos adsorbidos. Es incluso sensible al estado en que se encuentren los átomos adsorbidos. De modo que la función de trabajo varía de una zona de una superficie policristalina limpia a otra, y pueden distinguirse zonas con distinta ϕ en una misma superficie.

El potencial de contacto surge cuando dos sólidos con funciones de trabajo distintas (ϕ_1 y ϕ_2) (**Fig.2.2(a)**) con superficies enfrentadas se ponen en contacto eléctrico (**Fig.2.2(b)**). En este caso, hay transferencia de algunos electrones desde el cuerpo con menor función de trabajo (ϕ_2) hacia el de mayor (ϕ_1) hasta que los potenciales electroquímicos (los niveles de Fermi) se igualan. La superficie del cuerpo que cede electrones queda cargada positivamente, y la del que los recibe lo hace negativamente, y se crea un campo eléctrico entre las dos superficies. El sistema puede verse como un condensador al que adicionalmente se le aplica un voltaje externo V_{bias} (**Fig.2.2(c)**). Si se ajusta el V_{bias} de forma que sea igual y contrario al potencial de contacto ($V_{bias} = -V_{CP}$), el condensador estará descargado y el campo eléctrico será nulo (**Fig.2.2(d)**). Si la ϕ de uno de los materiales es conocida, y se utiliza como electrodo de referencia, midiendo el V_{CP} , será posible conocer la función de trabajo del otro material.

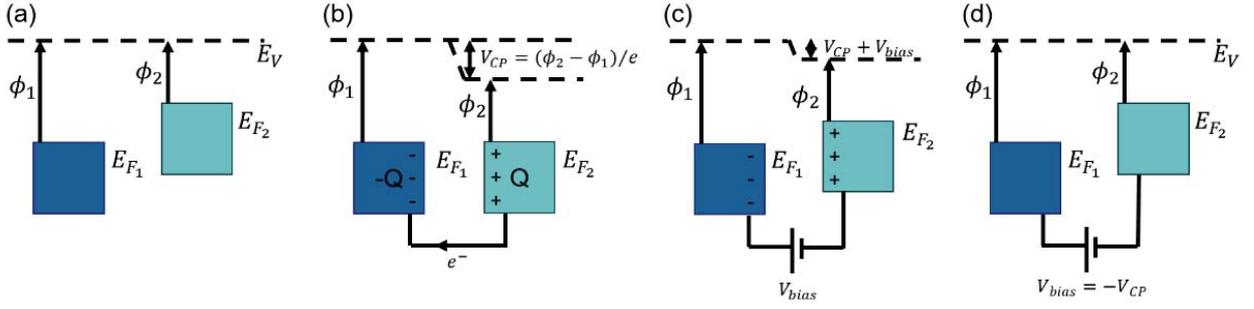


Fig.2.2. Esquema de los niveles de Fermi para un condensador plano paralelo formado por dos metales distintos: (a) placas desconectadas, (b) placas conectadas, (c) placas conectadas a través de un V_{bias} , (d) placas conectadas a través de un $V_{bias} = -V_{CP}$.

2.1.2. El sistema punta-muestra

En el caso de un SFM, el sistema punta-muestra puede modelarse como un condensador con una geometría compleja, en el que \vec{E} no es uniforme y depende de la distancia punta-muestra z (**Fig.2.3**).

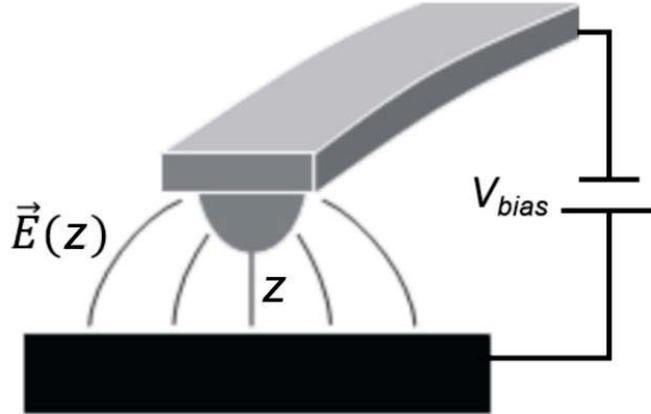


Fig.2.3. Campo eléctrico \vec{E} entre una punta metálica y sustrato separados z .

Sin embargo, se puede seguir expresando la energía electrostática entre una punta metálica y un sustrato como:

$$W_{elec} = -\frac{1}{2}C(z, \zeta_i)V^2 \quad (2.3)$$

Donde la $V = V_{bias} - V_{CP}$ es la diferencia de potencial entre punta y muestra y $C(z, \zeta_i)$ la capacidad del sistema punta-muestra que depende de la distancia punta-

muestra (z), e incluye toda la información relativa a la geometría del sistema (ζ_i), tal como el radio de la punta (R), el ángulo del cono (θ), la altura de la punta (H), etc. (**Fig.2.4**).

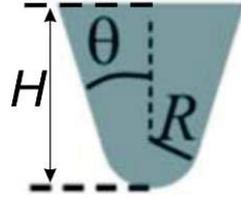


Fig.2.4. Parámetros geométricos de la punta.²

Para sustratos y puntas metálicos, la capacidad del sistema punta-muestra ha sido ampliamente modelada para diferentes geometrías de punta. Se han obtenido expresiones analíticas aproximadas para el caso más sencillo de una punta metálica esférica.^{3,4} Sin embargo, debido al largo alcance de la interacción electrostática, en muchas situaciones no es suficiente este modelo simplificado de la punta, sino que es necesario recurrir a modelos de la punta con geometrías más realistas. Con esto en mente, se han obtenido expresiones analíticas aproximadas que incluyen las contribuciones del cono y de la micropalanca.⁵⁻⁷ Para películas dieléctricas delgadas y ciertas distancias punta-muestra se han obtenido expresiones analíticas aproximadas generalizando la expresión obtenida para el caso metálico.^{9,10} Para muestras dieléctricas gruesas, la capacidad de una esfera metálica situada próxima a una capa dieléctrica gruesa se ha estudiado numéricamente.^{11,12}

Estrictamente hablando, la ecuación (2.3) es válida sólo en el caso de puntas y muestras conductoras o dieléctricas puras, donde tanto el V_{CP} como la capacidad no dependen de la distancia punta-muestra ni del V_{bias} aplicado. En el caso de que uno de los materiales sea un semiconductor, la función de trabajo del semiconductor puede verse modificada al aproximarse a una superficie metálica debido al *band bending* inducido.⁸ En este caso, la ecuación (2.3) tiene que generalizarse:

$$W_{elec} = -\frac{1}{2}C(z, \zeta_i, V_{bias})(V_{bias} - V_{CP}(z, V_{bias}))^2 \quad (2.4)$$

Como se verá en el capítulo 3, en el caso de muestras dieléctricas con cargas localizadas, aparece un campo eléctrico adicional que no está relacionado con la función de trabajo, y el potencial que mediremos con el SKPM tendrá distintas contribuciones. Por esta razón, lo denominaremos de forma genérica potencial Kelvin (V_{SKPM}), y sólo en el caso de que no haya cargas $V_{SKPM} = V_{CP}$. En lo que resta de este capítulo estaremos en el caso sin cargas localizadas por lo que identificaremos el potencial de SKPM con el V_{CP} .

2.2. ¿Cómo medimos la interacción electrostática y el potencial de contacto?

2.2.1. Kelvin clásico

El nombre de "microscopía de sonda Kelvin" tiene su origen en el método macroscópico desarrollado por Lord Kelvin en 1898.¹³ La técnica de sonda Kelvin macroscópica tiene por objetivo la medida potenciales superficiales. Lord Kelvin empleó un montaje de condensador de placas paralelas vibrantes, en el que el voltaje aplicado a una de las placas vibrantes se controla de forma que la vibración no induce corriente (**Fig.2.5**). Una de las placas del condensador es la muestra, mientras la otra es un metal conocido que se hace vibrar a una frecuencia ω . Puesto que la distancia entre placas oscila, la capacidad del condensador varía, generando una corriente alterna en el circuito que conecta las placas. Esta corriente se anula al aplicar a una de las placas un voltaje DC, que corresponde al V_{CP} entre los dos materiales.

En los experimentos originales de Kelvin, la verificación de que no circulaba corriente por el circuito, y por tanto de descarga del condensador, se realizaba moviendo manualmente el condensador y midiendo el intercambio de carga con un electrómetro, por lo que las medidas de V_{CP} requerían tiempo y tenían una precisión limitada. En 1932, Zisman introduce la técnica de sonda Kelvin de condensador vibrante,¹⁴ en la que se hace vibrar periódicamente el condensador hasta que se

alcanza un estado estacionario en corriente AC. Esta corriente se monitoriza fácilmente, y el voltaje DC se ajusta hasta que la corriente AC se anula. Esta forma aumenta la sensibilidad drásticamente y reduce el tiempo de medida, por lo que se ha convertido en el montaje de Kelvin estándar.⁸

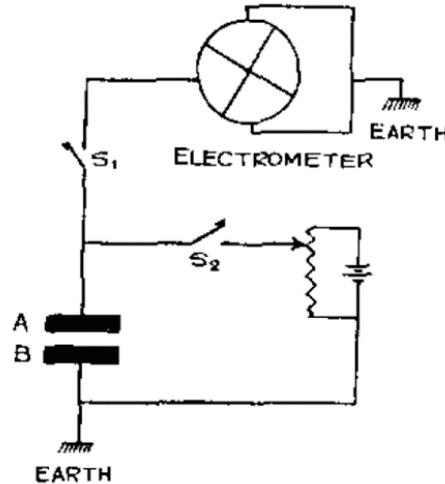


Fig.2.5. Esquema de montaje para medidas de potencial de superficie con la técnica de Kelvin.¹⁴

2.2.2. Propiedades electrostáticas a escala nanométrica

La combinación de las técnicas de SFM con otros métodos de medida, que proporcionan acceso a las propiedades electrostáticas de las muestras en el rango de los nanómetros ha abierto un amplio campo de aplicaciones. Técnicas afines representativas de esta combinación son la espectroscopía 3D electrostática, el SKPM y el ESFM.

Como ya se ha mencionado en el capítulo 1, en SFM, no se mide directamente la interacción punta-muestra, sino que se detectan las fuerzas o el gradiente de las fuerzas debidas a dicha interacción. La fuerza electrostática correspondiente al sistema punta-muestra descrito anteriormente puede escribirse como:

$$F_{elec} = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z, \zeta_i)}{\partial z} (V_{bias} - V_{CP})^2 \quad (2.5)$$

Para el caso de amplitudes de oscilación pequeñas (ec.1.17), el cambio en la frecuencia de resonancia lineal ($f_0 = 2\pi\omega_0$) debido a la interacción electrostática será:

$$\frac{\Delta f_{elec}}{f_0} = -\frac{1}{2k_{micro}} \frac{\partial F_{elec}}{\partial z} = -\frac{1}{4k_{micro}} \frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2} (V_{bias} - V_{CP})^2 \quad (2.6)$$

Por lo que a partir de las medidas de F_{elec} y Δf_{elec} podemos obtener las derivadas de la capacidad y el potencial de contacto, que nos permiten caracterizar el sistema.

2.2.2.1. Espectroscopía 3D electrostática. Imágenes de interacción de voltaje

Además de las imágenes de barrido o escaneo, con el SFM se puede hacer espectroscopía. Si se fija la posición (x, y) de la punta respecto a la muestra, y se varía sólo la distancia z , se recoge la interacción $I(z)$. Curvas típicas de espectroscopía SFM son las curvas fuerza frente a distancia y frecuencia frente a distancia discutidas en el capítulo 1.

Una implementación de la espectroscopía tradicional es la espectroscopía 3D, en la que un parámetro adicional λ , relacionado con la interacción entre la punta y la muestra, varía para cada una de las distancias z medidas. De esta forma se adquieren las llamadas imágenes de interacción $I(\lambda, z)$. Nuestro objetivo es medir la interacción electrostática, por lo que haremos imágenes de interacción de voltaje. Este método se explica ampliamente en el trabajo de Palacios-Lidón y Colchero.¹⁵

En las medidas de esta tesis, se ha empleado el modo de espectroscopía 3D variando el voltaje punta-muestra (V_{bias}) (eje "rápido") para cada distancia z (eje "lento"), acercando y alejando la punta hasta su contacto con la muestra. Así, se obtienen imágenes de la interacción en las que en cada línea horizontal se ha variado el voltaje. En la **Fig.2.6** se muestra el montaje experimental para la toma de imágenes de interacción de voltaje.

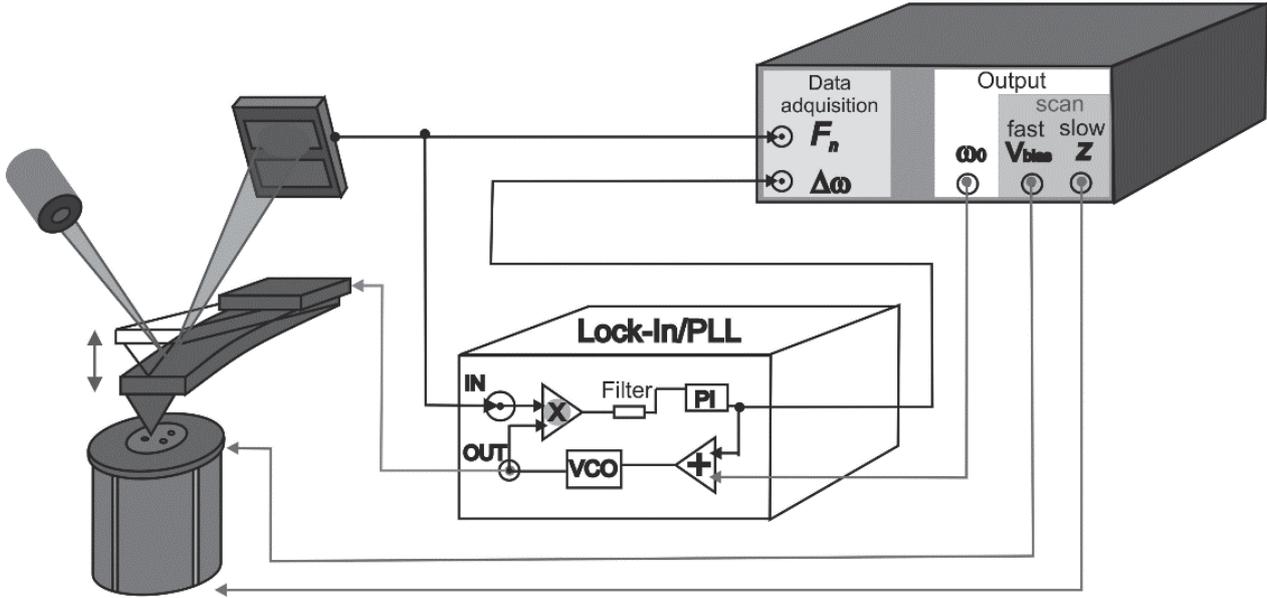


Fig.2.6. Esquema del montaje experimental empleado para registrar imágenes de interacción de voltaje.

Con esta metodología, para cada experimento se obtienen las *imágenes de interacción de voltaje*, midiendo simultáneamente la fuerza normal $F(z, V_{\text{bias}})$ y el cambio de frecuencia $\Delta f_{\text{res}}(z, V_{\text{bias}})$, como funciones de la distancia y el voltaje punta-muestra. En la **Fig.2.7** se muestran imágenes de interacción de voltaje típicas adquiridas con una punta metálica y una superficie de HOPG.

En el análisis de datos, usamos el hecho de que cada línea horizontal $F(z_0, V_{\text{bias}})$, y $\Delta f_{\text{res}}(z_0, V_{\text{bias}})$ de una imagen de interacción depende cuadráticamente del voltaje punta-muestra, como puede verse en la **Fig.2.7**. Así pues, el procesado se hace ajustando cada línea de cada imagen de interacción a una parábola de la forma $a(z_0) + c(z_0)(V_{\text{bias}} - V_{\text{CP}}(z_0))^2$. Una vez obtenidos los coeficientes $a(z_i)$, $c(z_i)$ y $V_{\text{CP}}(z_i)$ para cada distancia punta-muestra z , podemos obtener las curvas $a(z)$, $c(z)$ y $V_{\text{CP}}(z)$. Esta técnica permite medir de forma muy precisa la interacción punta-muestra.

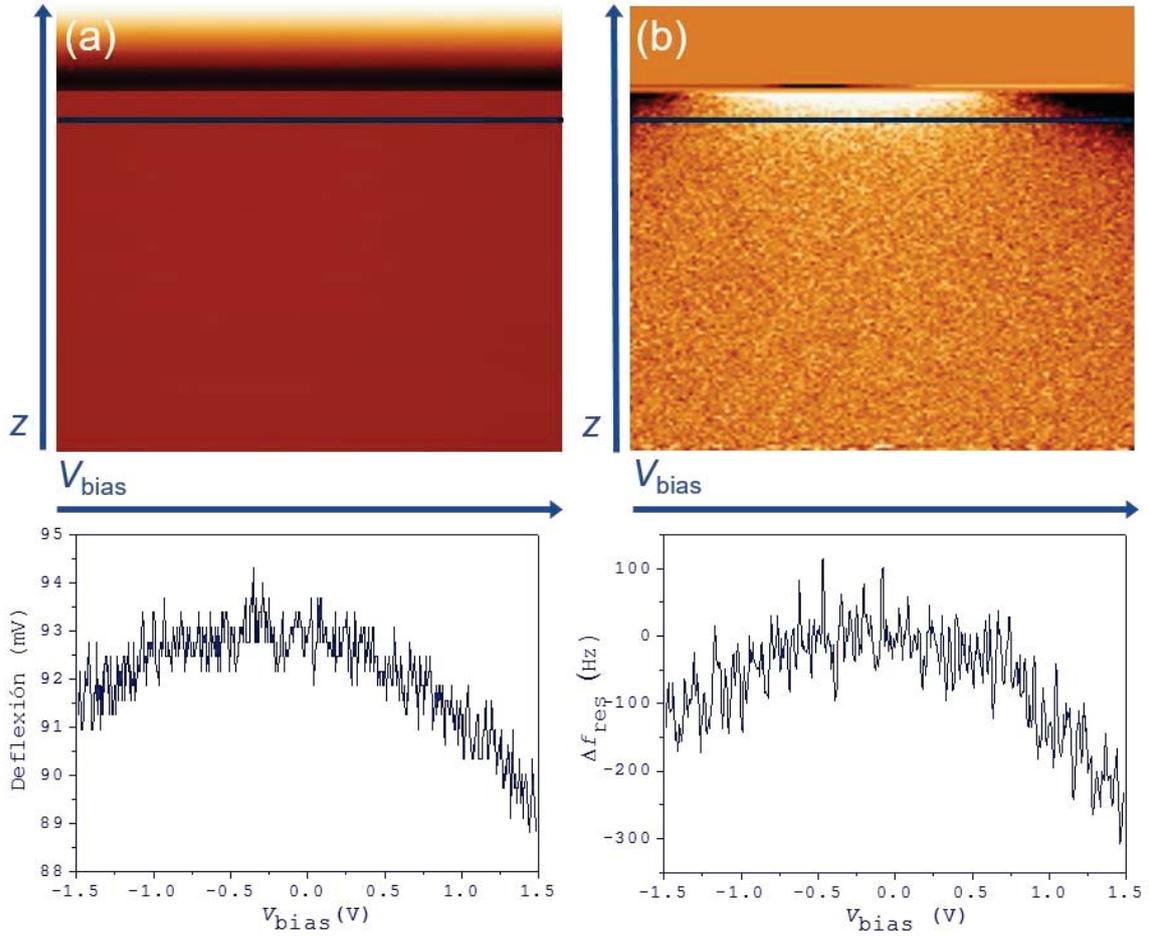


Fig.2.7. (Arriba) Imágenes de interacción de voltaje. (Abajo) Perfiles laterales que muestran la dependencia parabólica del voltaje con la interacción electrostática entre punta y muestra. (a) $F(z, V_{bias})$, (b) $\Delta f_{res}(z, V_{bias})$.

Como ya hemos visto en el primer capítulo (apartado 1.4), en el régimen conservativo, y en ausencia de interacciones magnéticas, la interacción punta-muestra es debida a interacciones de Van der Waals y electrostáticas, y las ecuaciones (2.3, 2.5 y 2.6) quedan:

$$W_{tot} = W_{vdW} + W_{elec} = -\frac{HR}{6z} - \frac{1}{2}C(z, \zeta_i)(V_{bias} - V_{CP})^2 \quad (2.7)$$

$$F(z, V_{bias}) = -\frac{HR}{6z^2} + \frac{1}{2}\frac{\partial C(z, \zeta_i)}{\partial z}(V_{bias} - V_{CP})^2 \quad (2.8)$$

$$\Delta f_{res}(z, V_{bias}) = -\frac{f_0}{2k_{micro}}\left(\frac{HR}{3z^3} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2}(V_{bias} - V_{CP})^2\right) \quad (2.9)$$

Con el procesado descrito podemos obtener información de la interacción de Van der Waals ($F_{vdw}(z)$ y $\Delta f_{vdw}(z)$), de la capacidad del sistema punta-muestra ($C'(z)$ y $C''(z)$) y del potencial de contacto (V_{CP}):

$$a(z) + c(z)(V_{bias} - V_{CP}(z))^2 \quad (2.10)$$

$$F(z, V_{bias}) \rightarrow \begin{cases} a_F(z) = -\frac{HR}{6z^2} \\ c_F(z) = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z, \zeta_i)}{\partial z} \\ V_{CP}(z) = V_{CP} \end{cases} \quad (2.11)$$

$$\Delta f_{res}(z, V_{bias}) \rightarrow \begin{cases} a_{\Delta f}(z) = -\frac{f_0}{2k_{micro}} \frac{HR}{3z^3} \\ c_{\Delta f}(z) = -\frac{f_0}{4k_{micro}} \frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2} \\ V_{CP}(z) = V_{CP} \end{cases} \quad (2.12)$$

Las curvas experimentales $a(z)$ nos dan la información de la interacción Van der Waals en fuerza ($a_F(z)$) y en frecuencia ($a_{\Delta f}(z)$). Las curvas experimentales $c(z)$ nos permiten obtener la información de la capacidad tanto en fuerza ($c_F(z)$), como en frecuencia ($c_{\Delta f}(z)$), ajustándolas con la fórmula derivada por Hudlet para metales:⁵

$$C'_{metal}(z, R, \theta) = 2\pi\epsilon_0 \left[\left(\frac{R^2(1-\text{sen } \theta)}{z(z+R(1-\text{sen } \theta))} \right) + \frac{1}{\ln(\tan \frac{\theta}{2})^2} \left(\ln \left[\frac{H}{z+R(1-\text{cos } \theta)} \right] - 1 + \frac{R \frac{\text{cos}^2 \theta}{\text{sen } \theta}}{z+R(1-\text{sen } \theta)} \right) \right] \quad (2.13)$$

$$C''_{metal}(z, R, \theta) = 2\pi\epsilon_0 \left[R^2(1 - \text{sen } \theta) \left(\frac{2z+R(1-\text{sen } \theta)}{z^2(z+R(1-\text{sen } \theta))^2} \right) + \frac{1}{\ln(\tan \frac{\theta}{2})^2} \left(\frac{1}{z+R(1-\text{cos } \theta)} + \frac{R \frac{\text{cos}^2 \theta}{\text{sen } \theta}}{(z+R(1-\text{sen } \theta))^2} \right) \right] \quad (2.14)$$

La expresión de Hudlet modela la geometría de la punta con una descripción realista que incluye las contribuciones del final de la punta y del cono. Por último, las curvas experimentales para $V_{CP}(z)$ nos proporcionan el valor del potencial de contacto.

2.2.3. SKPM

La reducción exacta del método de sonda Kelvin a escala microscópica tiene poca sensibilidad, ya que el tamaño de las placas es demasiado pequeño para generar la corriente necesaria. Sin embargo, la micropalanca de un SFM es un sensor de fuerzas muy sensible, que permite medir la fuerza electrostática con gran precisión. La microscopía Kelvin (SKPM) o microscopía de fuerzas de sonda Kelvin (*Kelvin Probe Force Microscopy*, KPFM) como también es conocida, fue desarrollada en 1991^{16,17} por Nonnenmacher¹⁵, y Weaver¹⁶ y permite hacer imágenes de potencial de superficie (V_{SKPM}) con una alta resolución espacial (\sim nm).

La técnica de SKPM emplea el mismo principio de funcionamiento que el método de sonda Kelvin macroscópico, la aplicación de un voltaje DC para minimizar el campo eléctrico entre punta y muestra. Sin embargo, como veremos más adelante, en el caso de la SKPM se emplea como parámetro de control la fuerza electrostática o el gradiente de la fuerza en vez de la corriente. En el caso de metales y semiconductores, las medidas de SKPM determinan el potencial de contacto, relacionado con la función de trabajo de la muestra (**Fig.2.8**). En el caso de aislantes, lo que se obtiene es información sobre cargas locales.¹⁸

$$V_{SKPM}(x, y, z_0) = V_{CP}(x, y, z_0) = \frac{\phi_{punta} - \phi(x, y)}{e}$$

$$\text{Región 1: } V_{CP1} = (\phi_{punta} - \phi_1)/e$$

$$\text{Región 2: } V_{CP2} = (\phi_{punta} - \phi_2)/e$$

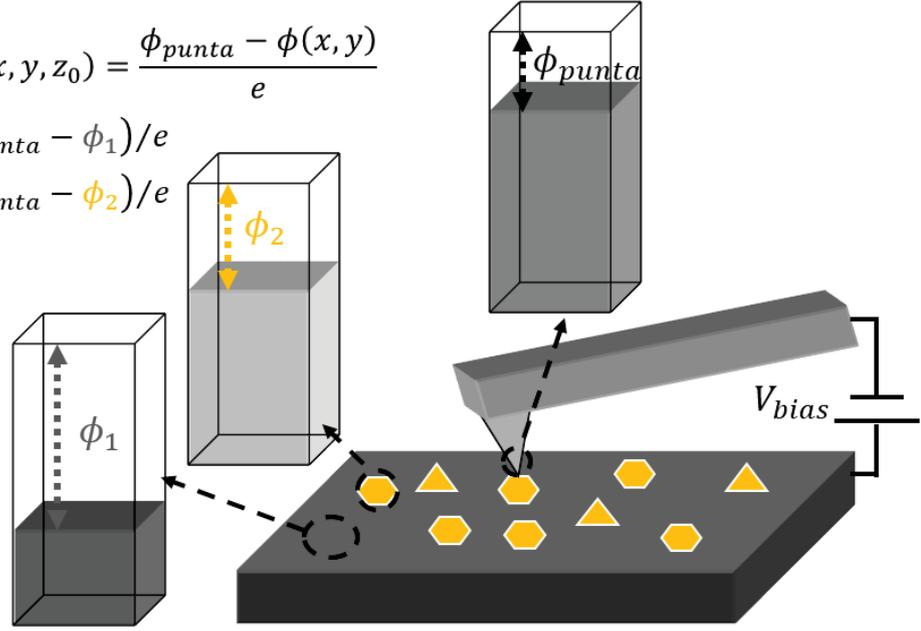


Fig.2.8. Esquema de las medidas de SKPM para determinar el V_{CP} (punta y muestra conductoras).

En el SKPM, el voltaje entre punta y muestra se modula con un potencial armónico $V_{bias} = V_{dc} + V_{ac} \text{sen}(\omega_{elec}t)$. Introduciendo esto en las ecuaciones (2.5) y (2.6), la fuerza electrostática y Δf_{elec} quedan de la forma:

$$F_{elec} = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z, \zeta_i)}{\partial z} (V_{dc} + V_{ac} \text{sen} \omega_{elec}t - V_{CP})^2 \quad (2.15)$$

$$\Delta f_{elec} = -\frac{f_0}{4k_{micro}} \frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2} (V_{dc} + V_{ac} \text{sen}(\omega_{elec}t) - V_{CP})^2 \quad (2.16)$$

Si en (2.15) y (2.16) desarrollamos el cuadrado del término entre paréntesis y reordenamos, encontramos que tanto en la F_{elec} como en Δf_{elec} aparecen tres componentes: un término dc (F_{elec}^{dc} y Δf_{elec}^{dc}); un término en el primer armónico ($F_{elec}^{\omega_{elec}}$ y $\Delta f_{elec}^{\omega_{elec}}$) y un término en el segundo armónico ($F_{elec}^{2\omega_{elec}}$ y $\Delta f_{elec}^{2\omega_{elec}}$):

$$\begin{aligned}
 F_{elec}^{dc} &= \frac{\partial C(z, \zeta_i)}{\partial z} \left[\frac{V_{ac}^2}{4} + \frac{1}{2} (V_{dc} - V_{CP})^2 \right] & (2.17) \\
 F_{elec}^{\omega_{elec}} &= \frac{\partial C(z, \zeta_i)}{\partial z} (V_{dc} - V_{CP}) V_{ac} \text{sen}(\omega_{elec} t) & (2.18) \\
 F_{elec}^{2\omega_{elec}} &= -\frac{\partial C(z, \zeta_i)}{\partial z} \frac{V_{ac}^2}{4} \text{cos}(2\omega_{elec} t) & (2.19) \\
 \Delta f_{elec}^{dc} &= -\frac{f_0}{2k_{micro}} \frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2} \left[\frac{V_{ac}^2}{4} + \frac{1}{2} (V_{dc} - V_{CP})^2 \right] & (2.20) \\
 \Delta f_{elec}^{\omega_{elec}} &= -\frac{f_0}{2k_{micro}} \frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2} (V_{dc} - V_{CP}) V_{ac} \text{sen}(\omega_{elec} t) & (2.21) \\
 \Delta f_{elec}^{2\omega_{elec}} &= \frac{f_0}{2k_{micro}} \frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2} \frac{V_{ac}^2}{4} \text{cos}(2\omega_{elec} t) & (2.22)
 \end{aligned}$$

Los términos en el primer y segundo armónico se detectan mediante un *lock-in*. La señal en el primer armónico (ecuaciones 2.18 y 2.21) se utiliza para alimentar un *feedback* que anula dicha señal sintonizando $V_{dc} = -V_{CP}$ en cada punto. De esta forma se obtienen imágenes de potencial de contacto (V_{CP}).

Dependiendo de si se emplea para retroalimentar el *feedback* del SKPM la señal de fuerza (ecuación 2.18) o la de frecuencia (ecuación 2.21), se distinguen dos modos de operación en SKPM. Si se emplea la señal de fuerza, $F_{elec}^{\omega_{elec}}$, se habla de modo de modulación de amplitud AM-SKPM (*Amplitude Modulation Scanning Kelvin Force Microscope*), mientras que si se utiliza la señal de frecuencia, $\Delta f_{elec}^{\omega_{elec}}$, se habla de modo de modulación en frecuencia FM-SKPM (*Frequency Modulation Scanning Kelvin Force Microscope*). Independientemente del modo empleado, las medidas de SKPM se realizan mientras se opera en modos dinámicos de no contacto (NC-DSFM).

En la **Fig.2.9** se muestra un esquema del montaje experimental que se emplea en AM-SKPM y en la **Fig.2.10** el montaje experimental que se usa en FM-SKPM.

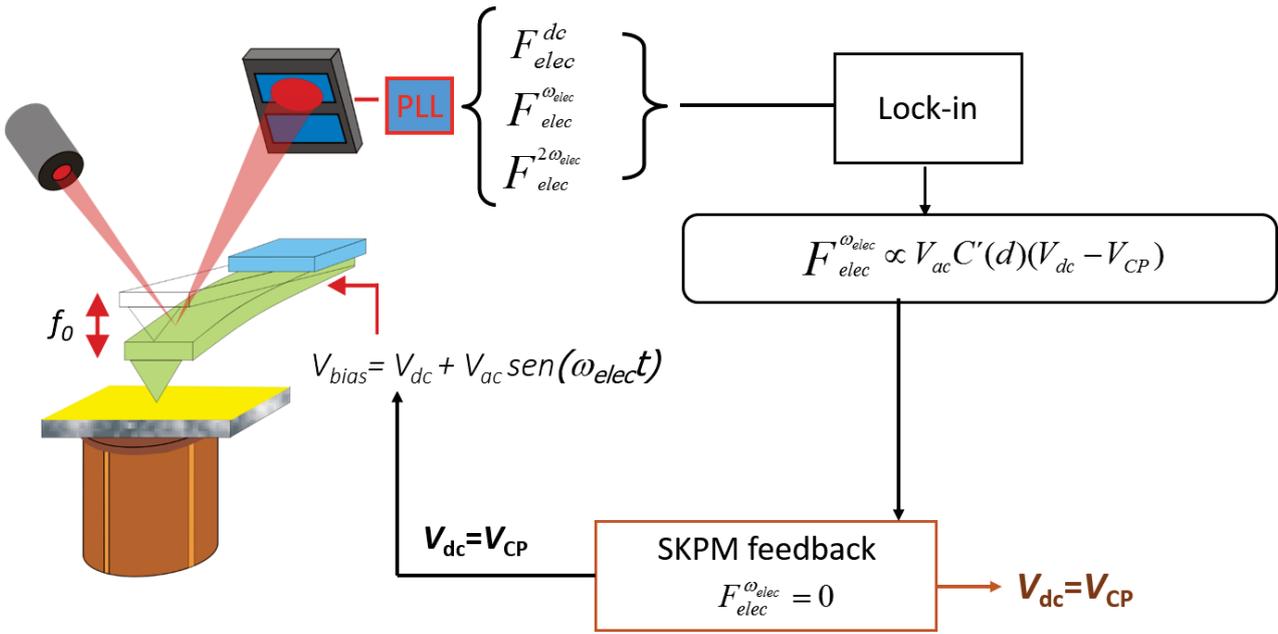


Fig.2.9. Esquema del montaje experimental en AM-SKPM

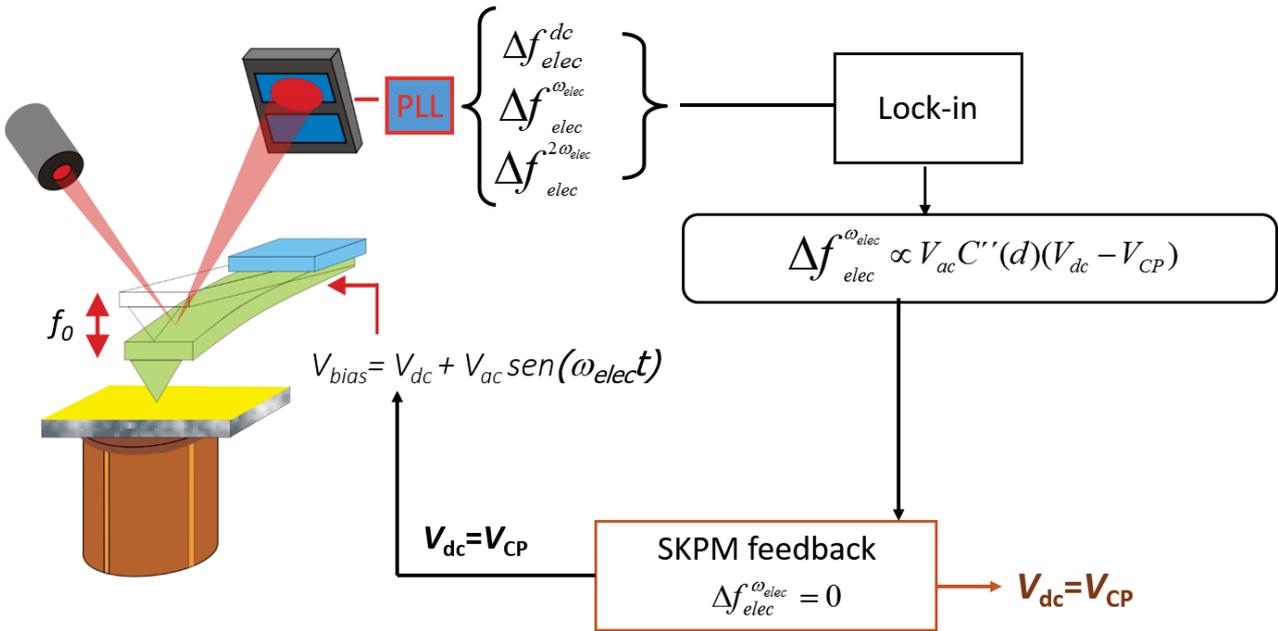


Fig.2.10. Esquema del montaje experimental en FM-SKPM

Si se observa el espectro de frecuencias de la micropalanca se pueden distinguir la frecuencia de resonancia libre, empleada para las medidas de topografía, y las frecuencias del primer y segundo armónico, empleadas para las medidas de electrostática. Generalmente, la frecuencia ω_{elec} se elige de forma que tanto ella como

la frecuencia $2\omega_{\text{elec}}$ caigan fuera de la banda de resonancia, para que puedan distinguirse claramente (**Fig.2.11**). No obstante, como veremos más adelante, en algunos casos es conveniente hacer coincidir ω_{elec} con la frecuencia de resonancia del fleje (f_{res}) para aumentar la sensibilidad de la técnica.

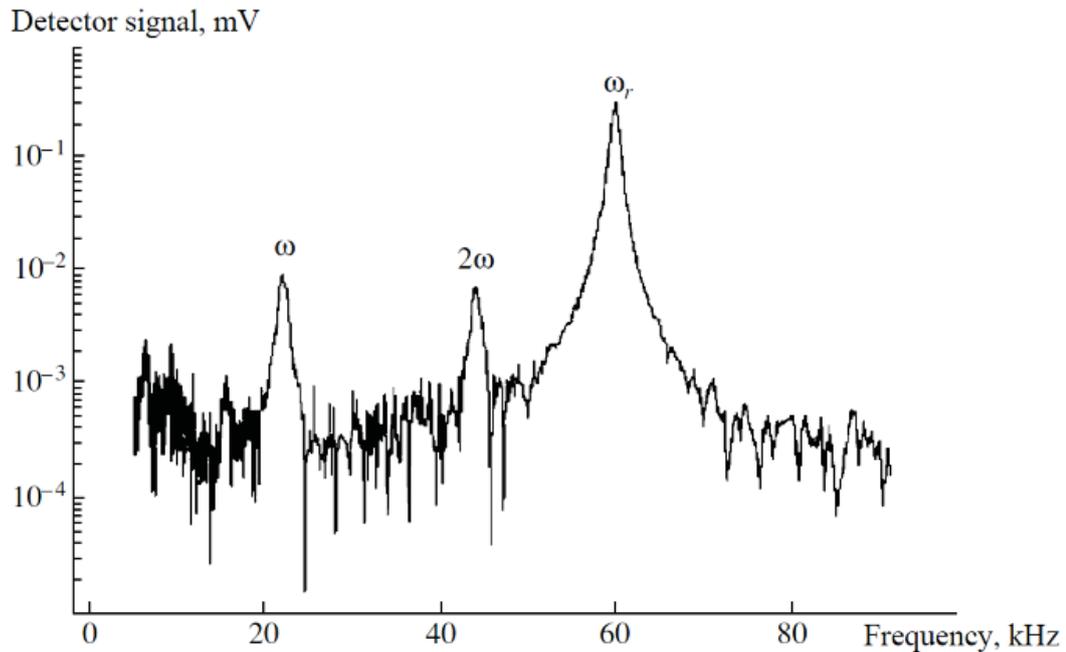


Fig.2.11. Espectro de frecuencias de una micropalanca con $f_{\text{res}}=60\text{kHz}$, medido con un amplificador *lock-in* ($V_{\text{bias}}=0.5\text{V}$, $\omega_{\text{elec}}=21\text{kHz}$) sin hacer feedback para compensar el V_{CP} . Imagen extraída de la ref.¹⁹

2.2.3.1. AM-SKPM vs FM-SKPM

Como hemos visto, el modo AM-SKPM minimiza la interacción electrostática utilizando la señal de fuerza electrostática. Este modo se emplea usualmente a la vez que se mide en AM-DSFM, por lo que se hace uso del denominado *lift mode*, en el que la medida de SKPM se hace en una segunda pasada tras alejar punta-muestra unas decenas de nm para asegurar una medida en régimen conservativo. Esto tiene la desventaja del gasto de tiempo y de inestabilidades mecánicas y de deriva, debidas a la posible formación de cuellos líquidos y variación de la distancia punta-muestra, y sobre todo la pérdida de señal que implica tener que alejarse.

Una mejora de este modo es el modo **AM-SKPM de resonancia potenciada**, que consiste en emplear como ω_{elec} el segundo modo de oscilación de la micropalanca. El uso de dos modos de resonancia independientes posibilita medir simultáneamente topografía y potencial Kelvin, por lo que debe emplearse en combinación con FM-DSFM para la topografía, si se quieren obtener medidas de potencial de contacto correctas. Este modo mejora la sensibilidad en la detección de la fuerza electrostática, lo que permite usar V_{ac} más pequeños ($\sim 100\text{mV}$) de lo habitual ($\sim 1\text{V}$). El uso de V_{ac} más pequeños disminuye el fondo electrostático constante debido al término en DC ($F_{\text{elec}}^{\text{dc}}$) que afecta a la imagen topográfica. Además reduce la posibilidad de inducción de *band bending* en la superficie de semiconductores (asociada a grandes V_{ac}) que llevaría a una incorrecta determinación de la función de trabajo.¹⁸

El modo FM-SKPM minimiza la interacción electrostática haciendo uso de la señal de frecuencia, proporcional al gradiente de la fuerza electrostática. Como hemos comentado, la frecuencia ω_{elec} debe elegirse en un rango apropiado. Si se escoge demasiado baja, el piezo-escáner puede empezar a oscilar a ω_{elec} , por lo que puede haber acople (*cross talk*) con la topografía. Por otro lado, el ancho de banda del PLL determina el límite superior. Si ω_{elec} es demasiado alta, el acople disminuye pero la intensidad de la señal de la fuerza electrostática también disminuye debido al ancho de banda restringido del PLL. Al igual que en el modo AM-SKPM, cuanto mayor sea V_{ac} mayor será la sensibilidad a costa de la influencia en la topografía y una posible inducción de *band bending* en el caso de muestras semiconductoras. Valores típicos de estas magnitudes son $\omega_{\text{elec}} \approx 1\text{-}10\text{kHz}$ y $V_{\text{ac}} \approx 0.5\text{-}3\text{V}$.¹⁸

Como ya hemos comentado en el primer capítulo, Δf_{elec} es una señal que proporciona mayor resolución lateral y menor ruido que la señal de fuerza, además de proporcionar resultados más cuantitativos de los valores de V_{CP} (**Fig.2.12**).^{7,20,21}

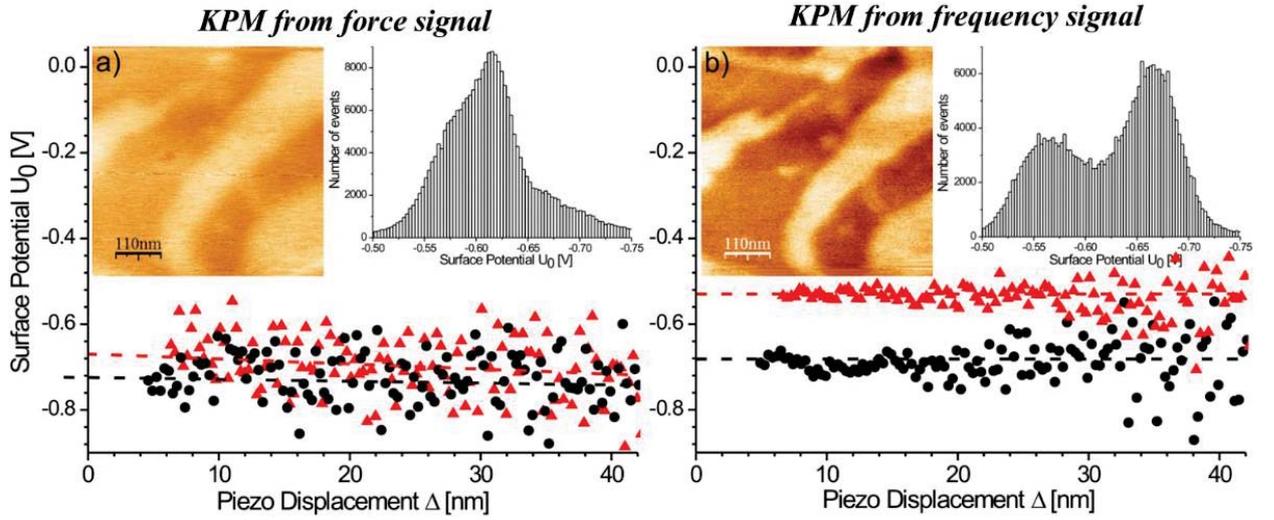


Fig.2.12. Comparación entre las imágenes de SKPM, histogramas y gráficas de valores de V_{SKPM} para una muestra de alcanotioles depositados sobre Au (a) AM-SKPM (b) FM-SKPM.²⁰

2.2.4. ESFM y otros modos de medida

Como hemos explicado, el *feedback* en SKPM minimiza la interacción electrostática entre punta y muestra aplicando un $V_{dc} = -V_{CP}$. Si no se hace *feedback* para anular el término en el primer armónico, y en su lugar se recogen directamente las señales que salen del *lock-in*:

$$\Delta f_{elec}^{\omega_{elec}} = -\frac{f_0}{2k_{micro}} \frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2} (V_{dc} - V_{CP}) V_{ac} \quad (2.23)$$

$$\Delta f_{elec}^{2\omega_{elec}} = \frac{f_0}{2k_{micro}} \frac{\partial^2 C(z, \zeta_i)}{\partial z^2} \frac{V_{ac}^2}{4} \quad (2.24)$$

Diremos que en este caso tenemos imágenes de ESFM, de las que también se puede extraer información relativa a las propiedades electrostáticas de la muestra, si se analizan adecuadamente. Aunque a continuación nos centramos en las señales de frecuencia, en las señales de fuerza puede hacerse un análisis similar.

Una ventaja del ESFM respecto al SKPM, es que en este modo de medida es posible obtener imágenes a mayor velocidad, puesto que no hay que hacer el *feedback*

del SKPM. Para obtener una razón señal-ruido razonable en SKPM, la constante de tiempo del controlador del Kelvin suele mantenerse en órdenes de 1-10ms, lo que limita la velocidad de barrido a unos pocos segundos por línea. Otra de las ventajas del ESFM es que se puede variar el V_{dc} aplicado a la punta, con la finalidad de polarizar el sistema punta-muestra. Esto resulta útil en semiconductores para estudiar fenómenos como el *band-bending* y diferenciar entre cargas libres o localizadas.⁸

Sin embargo, una desventaja del ESFM es que, a pesar de ser una técnica más simple de implementar experimentalmente que el SKPM, no proporciona una medida cuantitativa del V_{CP} .

Hay que notar también que la señal ESFM del primer armónico presenta, además de la dependencia en la diferencia de potencial ($V_{dc} - V_{CP}$), una contribución relacionada con la capacidad del sistema, que hay que tener en cuenta. Variaciones locales en esta contribución aparecerán con diferente contraste en las imágenes de ESFM y podrían atribuirse de forma errónea a variaciones del V_{CP} . Este efecto es mucho menor e incluso despreciable en las imágenes de SKPM, ya que anula directamente la diferencia de potencial ($V_{dc} - V_{CP}$).

Información adicional sobre la capacidad puede obtenerse de la señal del segundo armónico, ecuación (2.24).^{22,23} Como este término es independiente del voltaje dc aplicado V_{bias} y del V_{CP} , sólo depende de la segunda derivada de la capacidad. Este tipo de medidas se lleva a cabo usando un canal adicional en el *lock-in*, en el que se sintoniza la señal de $2\omega_{elec}$.

En la **Fig.2.13** puede verse un ejemplo de imágenes de topografía, ESFM y SKPM tomadas en una misma muestra de HOPG sobre la que hay depositado un surfactante (sodio dodecil sulfato, SDS).

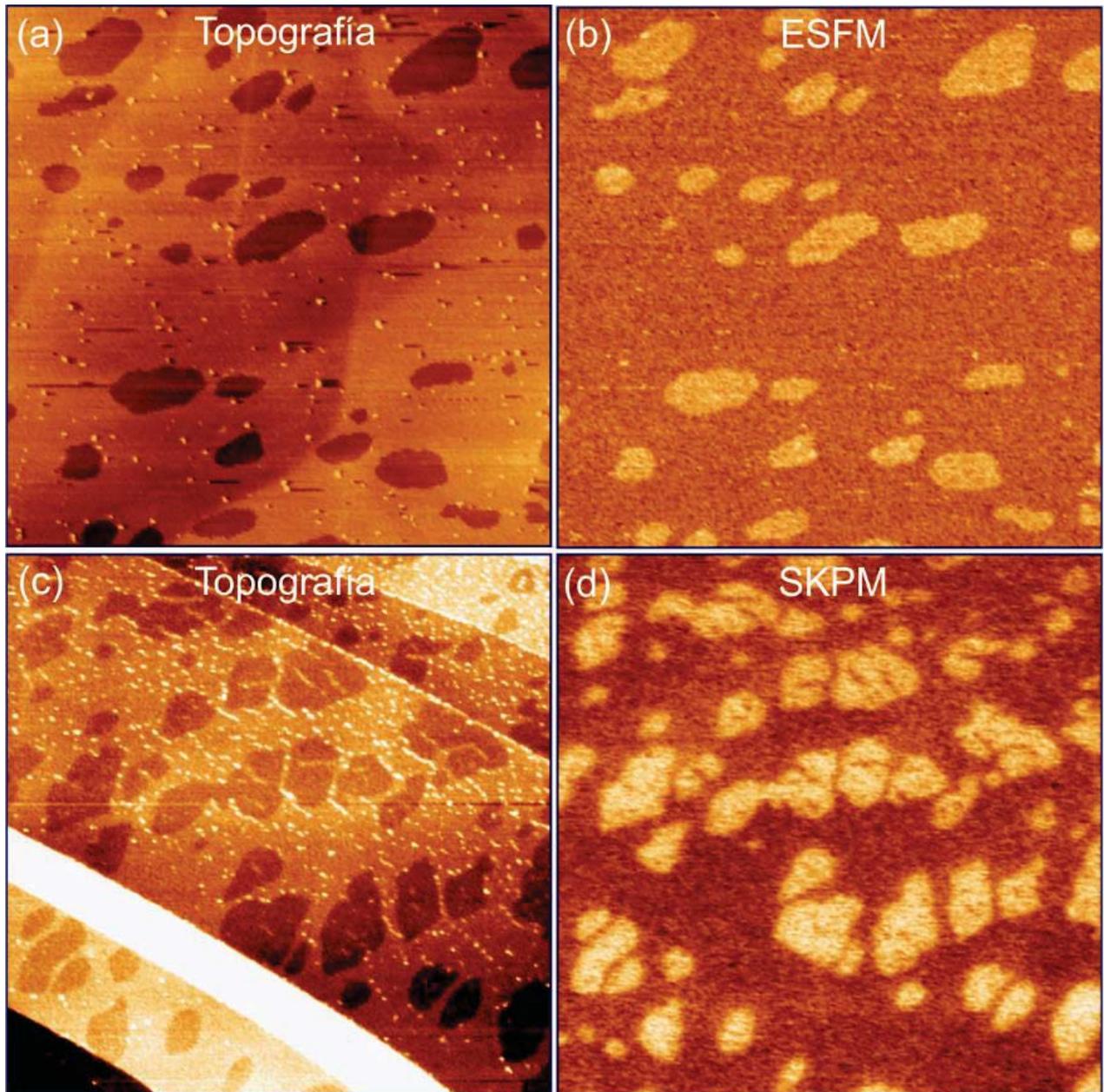


Fig.2.13. Imágenes de $2.4\mu\text{m} \times 2.4\mu\text{m}$ de HOPG con recubrimiento de SDS. (a) y (c) Imágenes de topografía tomadas en FM-DSFM ($\Delta z=2.5\text{nm}$) (b) Imagen de ESFM ($\Delta z=200\text{mV}$) (d) Imagen de FM-SKPM ($\Delta z=300\text{mV}$).

Finalmente, comentar que el término en dc, ecuación (2.20), contribuye a la señal topográfica como un fondo o *background* electrostático constante, especialmente si se trabaja en FM-DSFM. De ahí que sea mejor usar valores de V_{ac} lo menores posible para reducir este fondo. Es más, en casos de muestras con valores muy distintos de V_{CP} de unas zonas a otras (como la inyección de carga en superficies aislantes que se abordará en el siguiente capítulo), puede haber una injerencia importante de los

valores del término en dc en la señal topográfica, que genere artificios topográficos (**Fig.2.14(a)**). Este acople de la señal de electrostática con la topografía se elimina al hacer SKPM y compensar el V_{CP} , como puede verse en la **Fig.2.14(c)**.

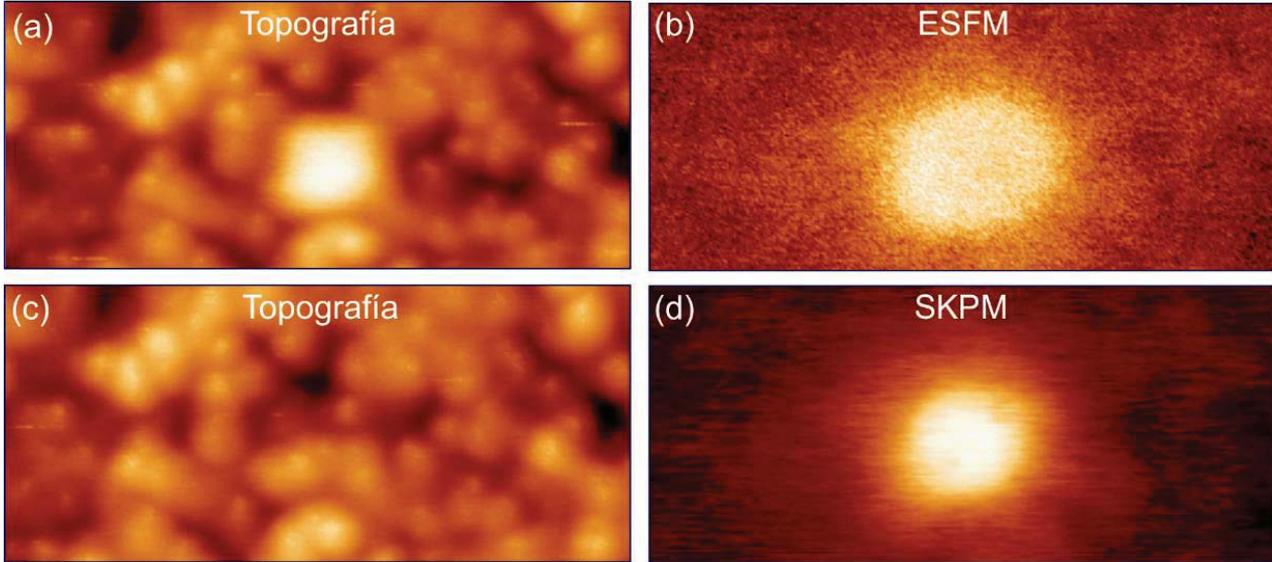


Fig.2.14. Imágenes de 400nm x 17nm de una misma zona de una muestra de HOPG con recubrimiento de PMMA en el que se ha inyectado carga. (a) y (c) Imágenes de topografía registradas en FM-DSFM ($\Delta z=4\text{nm}$). (b) Imagen de ESFM ($\Delta z=300\text{mV}$) correspondiente a (a). (d) Imagen de FM-SKPM ($\Delta z=80\text{mV}$) correspondiente a (c).

2.3. Modos de medida utilizados para esta memoria

Todas las medidas presentadas en esta memoria se han realizado utilizando la variación en la frecuencia de resonancia como señal del sistema de retroalimentación de topografía (FM-DSFM) mientras que el potencial V_{SKPM} se ha adquirido simultáneamente con FM-SKPM.

Las micropalancas que hemos empleado son de Si dopado (Olympus OMCL-AC240TM-R3) recubiertas de PtIr. La constante de fuerza nominal es de 3N/m. La frecuencia de resonancia libre (f_{res}) de estas micropalancas está en torno a 70kHz, y para la señal electrostática empleamos una frecuencia $\omega_{elec} \approx 7\text{kHz}$ y una amplitud $V_{ac} = 500\text{mV}$.

2.4. Bibliografía

1. Jackson, J. D. *Classical electrodynamics*. (Wiley, 1975).
2. Fumagalli, L., Gramse, G., Esteban-Ferrer, D., Edwards, M. A. & Gomila, G. Quantifying the dielectric constant of thick insulators using electrostatic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183107 (2010).
3. Terris, B. D., Stern, J. E., Rugar, D. & Mamin, H. J. Contact electrification using force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2669–2672 (1989).
4. Frantz, P., Agrait, N. & Salmeron, M. Use of Capacitance to Measure Surface Forces. 1. Measuring Distance of Separation with Enhanced Spatial and Time Resolution. *Langmuir* **12**, 3289–3294 (1996).
5. Hudlet, S., Saint Jean, M., Guthmann, C. & Berger, J. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J. B* **2**, 5–10 (1998).
6. Belaidi, S., Girard, P. & Leveque, G. Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytic expressions. *J. Appl. Phys.* **81**, 1023–1030 (1997).
7. Colchero, J., Gil, A. & Baró, A. M. Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy. *Phys. Rev. B* **64**, 245403 (2001).
8. Kronik, L. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surf. Sci. Rep.* **37**, 1–206 (1999).
9. Fumagalli, L., Ferrari, G., Sampietro, M. & Gomila, G. Dielectric-constant measurement of thin insulating films at low frequency by nanoscale capacitance microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 243110 (2007).
10. Labardi, M. *et al.* Extended model for the interaction of dielectric thin films with an electrostatic force microscope probe. *J. Appl. Phys.* **118**, 224104 (2015).
11. Sacha, G. M., Sahagún, E. & Sáenz, J. J. A method for calculating capacitances and electrostatic forces in atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.* **101**, 024310 (2007).

12. Gramse, G., Gomila, G. & Fumagalli, L. Quantifying the dielectric constant of thick insulators by electrostatic force microscopy: effects of the microscopic parts of the probe. *Nanotechnology* **23**, 205703 (2012).
13. Kelvin, Lord. V. Contact electricity of metals. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **46**, 82–120 (1898).
14. Zisman, W. A. A NEW METHOD OF MEASURING CONTACT POTENTIAL DIFFERENCES IN METALS. *Rev. Sci. Instrum.* **3**, 367–370 (1932).
15. Palacios-Lidón, E. & Colchero, J. Quantitative analysis of tip–sample interaction in non-contact scanning force spectroscopy. *Nanotechnology* **17**, 5491 (2006).
16. Nonnenmacher, M., O’Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921–2923 (1991).
17. Weaver, J. M. R. High resolution atomic force microscopy potentiometry. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **9**, 1559 (1991).
18. *Kelvin Probe Force Microscopy*. **48**, (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
19. Sorokina, K. L. & Tolstikhina, A. L. Atomic force microscopy modified for studying electric properties of thin films and crystals. Review. *Crystallogr. Rep.* **49**, 476–499 (2004).
20. Palacios-Lidón, E., Abellán, J., Colchero, J., Munuera, C. & Ocal, C. Quantitative electrostatic force microscopy on heterogeneous nanoscale samples. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 154106 (2005).
21. Zerweck, U., Loppacher, C., Otto, T., Grafström, S. & Eng, L. M. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Phys. Rev. B* **71**, (2005).
22. Abraham, D. W. Lateral dopant profiling in semiconductors by force microscopy using capacitive detection. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **9**, 703 (1991).
23. Martin, Y., Abraham, D. W. & Wickramasinghe, H. K. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1103–1105 (1988).

Capítulo 3. Empleo de SKPM para el estudio de cargas localizadas

3.1. Motivación y objetivos

Como se ha visto en el capítulo 2, la interacción electrostática ha sido minuciosamente estudiada para sistemas punta-muestra conductores, semiconductores o aislantes. Sin embargo, la expansión del uso de las técnicas de SKPM para la caracterización de nuevos materiales, incluye sistemas con presencia de cargas localizadas tales como especies orgánicas e inorgánicas adsorbidas en sustratos dieléctricos,¹⁻⁴ sistemas desordenados de conducción por hopping,^{5,6} defectos de borde y puntuales o nanopatrones electrostáticos.⁷⁻⁹ En presencia de cargas localizadas, la interpretación cuantitativa de la señal de SKPM (el potencial de la señal de Kelvin, V_{SKPM}) es todavía hoy motivo de debate.¹⁰ Cualitativamente, una carga localizada o atrapada en una superficie aparece como un dominio de potencial en la imagen de SKPM. Sin embargo ni la cantidad de carga ni la distribución espacial de ésta pueden inferirse de forma directa, sino que es necesaria una mayor modelización teórica que incorpore todas las variables implicadas en el problema. El V_{SKPM} debido a cargas localizadas, depende de la distancia punta-muestra, de parámetros geométricos (radio de la punta, ángulo del cono de la punta, etc.) y de la permitividad relativa ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$) del medio circundante a la carga.¹¹ No existen expresiones analíticas para resolver este problema, ni siquiera para las geometrías más sencillas, por lo que hasta en estos casos se requieren simulaciones numéricas.

Recientemente, se han hecho algunos progresos, como modelar a través de la aproximación de punta esférica cargas puntuales cercanas a una superficie metálica y grandes islas dipolares.^{1,2} Asimismo, se han hecho simulaciones numéricas para moléculas depositadas sobre aislantes y para grandes dominios de carga nanoestructurados depositados sobre PMMA, con geometrías de punta más realistas.³⁻⁷ Sin embargo, no hay un método que permita abordar el problema de forma general y sencilla.

En este capítulo, se propone una aproximación que permite modelizar e interpretar las imágenes de SKPM de muestras aislantes con presencia de cargas localizadas en su superficie, basada en el método de las imágenes. Usando una aproximación de punta esférica (despreciando las contribuciones del cono y de la micropalanca) se analiza la interpretación cuantitativa del V_{SKPM} , en función del modo de medida SKPM (AM-SKPM o FM-SKPM) y se estudia la dependencia del V_{SKPM} con la distancia punta-muestra, así como la resolución lateral obtenida al adquirir imágenes. En primer lugar, se estudiará el V_{SKPM} debido a una carga puntual localizada en la superficie de un dieléctrico semi-infinito, para posteriormente generalizar el problema a pequeños dominios de carga. Una vez establecido el modelo, se validarán sus predicciones mediante una comparación sistemática con las medidas experimentales realizadas en dominios de carga de diferentes tamaños, inyectados en películas discontinuas del polímero PMMA. A partir de las imágenes de V_{SKPM} , se obtiene el tamaño lateral y la carga total de los dominios de carga con el modelo, y estas predicciones se confirman mediante curvas de espectroscopía. Finalmente, se discuten los efectos de la geometría real de la punta, y se determinan los parámetros de medida más adecuados.

3.1.1. Interacción electrostática en presencia de cargas localizadas

Cuando hay una carga localizada q en el sistema, la ecuación (2.3) del capítulo anterior debe ser modificada para tener en cuenta la polarización inducida por la carga en la punta y en la muestra. Esto se consigue añadiendo términos adicionales. Siguiendo la notación de referencia,¹ la energía electrostática es:

$$W_{elec}(V_{bias}) = u_0(z, \varepsilon_r, \zeta_i, q) + u_1(z, \varepsilon_r, \zeta_i, q)(V_{bias} - V_{CP}) + u_2(z, \varepsilon_r, \zeta_i)(V_{bias} - V_{CP})^2 \quad (3.1)$$

La polarización genera un potencial que es independiente de $(V_{bias} - V_{CP})$ y que interactúa con la carga, y queda descrito por el término u_c . El término u_1 es debido a la interacción de la carga con el potencial generado por el condensador y es proporcional a $(V_{bias} - V_{CP})$. El término $u_2 = -C(z, \varepsilon_r, \zeta_i)/2$, es la energía del

condensador, que es independiente de las cargas localizadas. Las ecuaciones correspondientes para la fuerza electrostática y el cambio en la frecuencia son:

$$F_{elec} = \frac{du_0}{dz} + \frac{du_1}{dz}(V_{bias} - V_{CP}) + \frac{du_2}{dz}(V_{bias} - V_{CP})^2 \quad (3.2)$$

$$\frac{\Delta f_{elec}}{f_0} = -\frac{1}{2k} \frac{dF}{dz} = -\frac{1}{2k} \left(\frac{d^2u_0}{dz^2} + \frac{d^2u_1}{dz^2}(V_{bias} - V_{CP}) + \frac{d^2u_2}{dz^2}(V_{bias} - V_{CP})^2 \right) \quad (3.3)$$

Nótese que ambas ecuaciones conservan la dependencia parabólica con el voltaje. El cálculo de los términos u_0 , u_1 y u_2 no es directo y depende significativamente de la geometría de la punta y de ε_r .

Para sustratos metálicos ($\varepsilon_r = \infty$), el término u_2 , relacionado con la capacidad, ha sido ampliamente modelado para diferentes geometrías de punta. Diversos autores han obtenido expresiones analíticas aproximadas no sólo para una punta metálica con forma esférica, sino también para geometrías más realistas que incluyen las contribuciones del cono y de la micropalanca.¹²⁻¹⁴ Para muestras dieléctricas, la capacidad de una esfera metálica situada próxima a una capa dieléctrica gruesa ha sido estudiada de forma numérica.^{15,16} Para películas dieléctricas delgadas y ciertas distancias punta-muestra, se han obtenido expresiones analíticas aproximadas generalizando la expresión obtenida para el caso metálico.^{17,18} Los términos u_0 y u_1 , relacionados con la carga localizada, requieren cálculo numérico, y se han obtenido para unas pocas geometrías específicas del sistema.^{1-3,19,20}

3.2 Modelización teórica

3.2.1 Modelo esfera frente a carga puntual

Para calcular F_{elec} and $\Delta f_{elec}/f_0$ en presencia de pequeñas cargas localizadas, utilizaremos un modelo basado en el método de las imágenes.²¹ En primer lugar, discutimos el caso de una carga puntual localizada en el interior de una película dieléctrica semi-infinita (ε_r). Como puede verse en la **Fig. 3.1**, el modelo empleado

se basa en una punta esférica metálica de radio R , que se encuentra a un voltaje fijo V_{bias} , próxima a una película dieléctrica semi-infinita (ϵ_r).

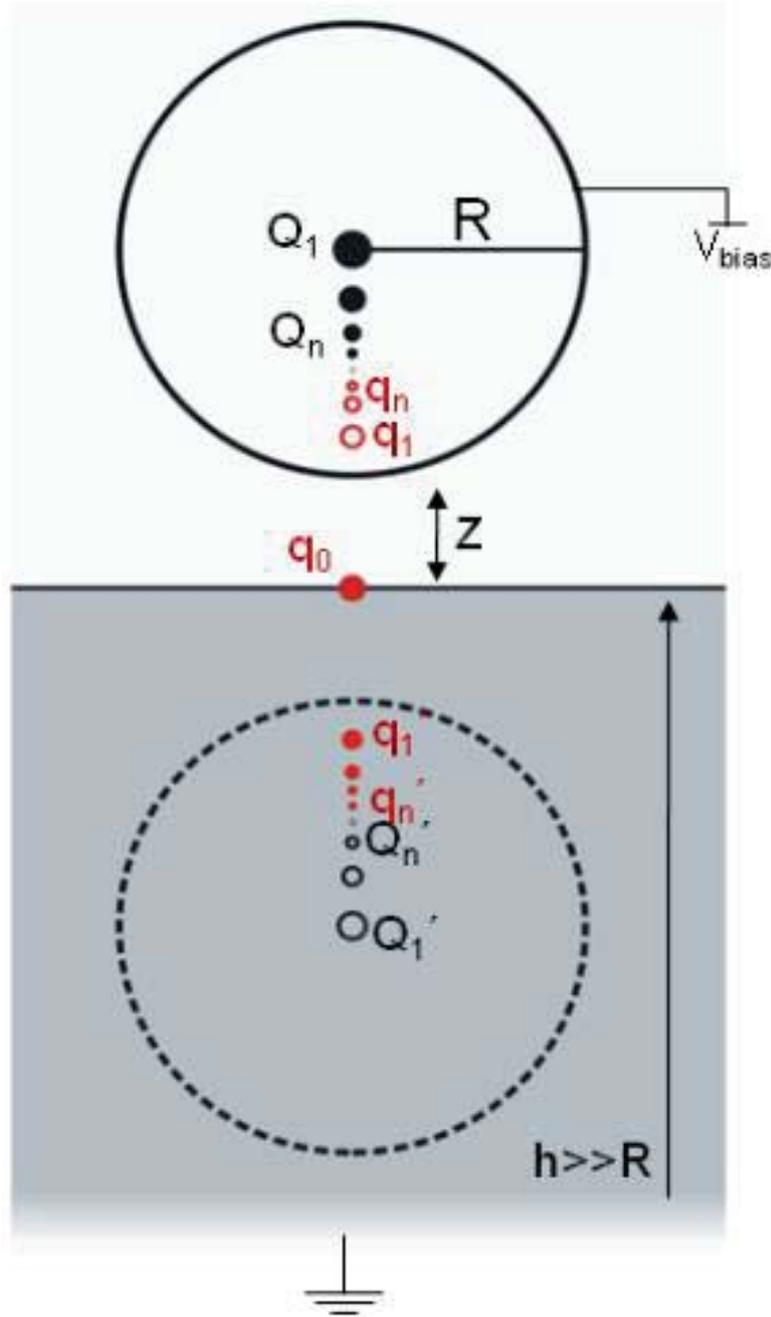


Fig. 3.1. Representación esquemática de las cargas imagen inducidas en la esfera metálica y la película dieléctrica. Los círculos llenos y vacíos se corresponden con cargas iguales y de signo opuesto. Las cargas negras son inducidas por el V_{bias} , mientras que las rojas lo son por la carga localizada q_0 . Por simplicidad q_0 se ha situado en $\vec{r}_0 = (0,0,0)$, pero puede generalizarse a cualquier $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$, con $z_0 \leq 0$ como se explica en el texto principal.

3.2.1.1. Método de las imágenes

Al aplicar el método de las imágenes al problema anterior, el potencial V_{bias} de la esfera metálica se sustituye por el de una carga puntual situada en el centro de la esfera ($Q_1 = 4\pi\epsilon_0 R V_{\text{bias}}$), que induce un conjunto infinito de cargas imagen en el interior del dieléctrico (Q'_i) así como en la esfera metálica (Q_i) representado por círculos negros en la **Fig.3.1**. Todas estas cargas son proporcionales a V_{bias} .

Si situamos el origen de coordenadas en la superficie del dieléctrico y el centro de la esfera en $\vec{R}_0 = (0,0,z+R)$, las cargas imagen Q_i en la esfera metálica y sus posiciones $\vec{R}_i = (0,0,z_i)$, pueden obtenerse de forma analítica (para z y ϵ_r conocidos):

$$Q_{i+1} = \frac{sQ_i R}{(z+R) + z_i} \quad (i = 1, \dots, \infty) \quad (3.4)$$

$$z_{i+1} = z + R - \frac{R^2}{z + R + z_i} \quad (i = 1, \dots, \infty) \quad (3.5)$$

Las correspondientes cargas imagen Q'_i en el dieléctrico se obtienen fácilmente teniendo en cuenta que $Q'_i = -sQ_i$, con $s = (\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 1)$ y $\vec{R}'_i = (0,0,-z_i)$.

Del mismo modo, la carga puntual q localizada en el interior del dieléctrico $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ (con $z_0 \leq 0$), genera una sucesión infinita de cargas imagen dentro de la esfera (q_i) y del dieléctrico ($q'_i = -sq_i$ y $\vec{r}'_i = (x_i, y_i, -z_i)$) representada por puntos rojos en la **Fig. 3.1**.

Hay que tener en cuenta que el apantallamiento sufrido por q al ser depositada en la superficie del dieléctrico ($z_0 = 0$), hace que la carga efectiva sea $q_0 = (1-s)q$. Conocidos z y ϵ_r , las cargas q_i dentro de la esfera y sus posiciones $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ se obtienen analíticamente:

$$q_1 = -q_0 \frac{R}{d_0}, \quad \text{con } d_0 = \sqrt{x_0^2 + y_0^2 + (z+R-z_0)^2} \quad (3.6)$$

$$\vec{r}_1 = \left(x_0 \frac{R^2}{d_0^2}, y_0 \frac{R^2}{d_0^2}, z + R - \frac{(z+R-z_0)R^2}{d_0^2} \right) \quad (3.7)$$

$$q_{i+1} = sq_i \frac{R}{d_i}, \quad \text{con } d_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + (z + R + z_i)^2} \quad (i = 1, \dots, \infty) \quad (3.8)$$

$$\vec{r}_{i+1} = \left(x_i \frac{R^2}{d_i^2}, y_i \frac{R^2}{d_i^2}, z + R - \frac{(z + R + z_i)R^2}{d_i^2} \right) \quad (i = 1, \dots, \infty) \quad (3.9)$$

Una vez que se han calculado todas las cargas imagen, podemos obtener los correspondientes términos de la F_{elec} . El término u_2 (relacionado con la capacidad y proporcional a V_{bias}^2) se calcula teniendo en cuenta la interacción entre todas las cargas imagen Q_i (negras dentro de la esfera) y las Q'_i (negras dentro del dieléctrico). Para una z dada:

$$\frac{du_2}{dz} = \frac{1}{4\pi} \sum_{i,j=1}^{\infty} \frac{Q_i Q'_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|^2} \quad (3.10)$$

Asimismo, el término u_1 se obtiene teniendo en cuenta las interacciones de la carga puntual q_0 con las cargas imagen Q_i (negras dentro de la esfera), de las cargas imagen q'_j (rojas dentro del dieléctrico) con las cargas imagen Q_i (negras dentro de la esfera) y de las cargas imagen q_j (rojas dentro de la esfera) con las cargas imagen Q'_i (negras dentro del dieléctrico):

$$\frac{du_1}{dz} = \frac{1}{4\pi} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{Q_i q_0}{|\vec{R}_i - \vec{r}_0|^2} + \sum_{i,j=1}^{\infty} \left(\frac{Q_i q'_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}'_j|^2} + \frac{Q'_i q_j}{|\vec{R}'_i - \vec{r}_j|^2} \right) \right) \quad (3.11)$$

Finalmente, el término u_0 independiente de V_{bias} , se calcula sumando la interacción de la carga puntual q_0 con las cargas imagen q_i (cargas rojas dentro de la esfera) y de las cargas imagen q_i con las cargas imagen q'_i (cargas rojas dentro del dieléctrico):

$$\frac{du_0}{dz} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_0 q_i}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{r}_0|^2} + \sum_{i,j=1}^{\infty} \frac{q_i q'_j}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{r}'_j|^2} \quad (3.12)$$

Calculando numéricamente u'_0 , u'_1 y u'_2 para distintas z y sus derivadas u''_0 , u''_1 y u''_2 , se obtienen las contribuciones a F_{elec} y $\Delta f_{\text{elec}}/f_0$ respectivamente. Para estos cálculos utilizamos un programa implementado en Fortran.

Para poder reproducir el campo electrostático en la región exterior al dieléctrico y a la esfera, sería necesario un conjunto infinito de cargas imagen. Sin embargo, en la práctica, podemos truncar la serie usando un procedimiento propuesto por Sadeghi et al.²² Para un z dado, las posiciones de las cargas imagen tienden a un punto definido que se calcula analíticamente:

$$z_{inf} = (\sqrt{z^2 + 2zR}) \quad (3.13)$$

Además, para las cargas imagen, cuando $i \gg 1$ se tiene:

$$Q_{i+1} \approx \lambda Q_i, \quad \lambda = \frac{2sR}{z+R+z_{inf}} \quad (3.14)$$

En lugar de truncar la serie (tras los primeros $m-1$ términos) y despreciar todas las cargas restantes, se trata de añadir una última carga imagen ubicada en el punto al que tienden las posiciones de las cargas imagen (z_{inf}), y con una carga (Q_{inf}) que es, aproximadamente, la suma de las cargas restantes:

$$Q_{inf} = \sum_{i=m}^{\infty} \lambda Q_i = \frac{Q_m}{1-\lambda}, \quad \vec{R}_{inf} = (0,0,z_{inf}) \quad (3.15)$$

El número de cargas imagen (m) es fijo en función de la precisión que deseemos, en nuestro caso, m se sigue aumentando hasta que la diferencia de carga total (Q_{total}) entre iteraciones sea menor que un orden de magnitud considerable, tal como 10^{-12} :

$$Q_{total}^m - Q_{total}^{2m} = \left(\sum_{i=1}^{m-1} Q_i + \frac{Q_m}{1-\lambda} \right) - \left(\sum_{i=1}^{2m-1} Q_i + \frac{Q_{2m}}{1-\lambda} \right) \quad (3.16)$$

Para las cargas imagen q_i , hacemos una aproximación similar en relación a la carga localizada. Aunque q_0 no se situase en el eje z , puede demostrarse que:

$$q_{inf} = \sum_{i=m}^{\infty} \lambda q_i = \frac{q_m}{1-\lambda}, \quad \vec{r}_{inf} = (0,0,z_{inf}) \quad (3.17)$$

Donde m y m' son diferentes y se optimizan por separado.

3.2.1.2. El término u_0

El término u_0 se genera por la polarización que induce la carga localizada en la punta e interactúa con la carga en sí misma.²³ Los términos electrostáticos u'_0 y u''_0 correspondientes a F_{elec} y $\Delta f_{\text{elec}}/f_0$ respectivamente y en función de z , se muestran en la **Fig.3.2(a)** y **3.2(b)**. El principal efecto de estas señales independientes de V_{bias} durante la adquisición de imágenes es cambiar z cuando se está barriendo sobre la carga, lo que puede producir artificios topográficos. Este efecto es especialmente relevante cuando se está midiendo en FM-DSFM en comparación con AM-DSFM, porque se suma a la interacción de Van der Waals que se usa en este modo para el feedback de topografía. Sin embargo, como puede verse en la **Fig.3.2**, u'_0 y u''_0 son importantes sólo a distancias de trabajo muy cortas ($<0.1R$). Por tanto, pueden despreciarse en las condiciones típicas de medida al aire, aunque pueden ser importantes y deberían considerarse en ultra alto vacío (UHV) y bajo ciertas circunstancias.

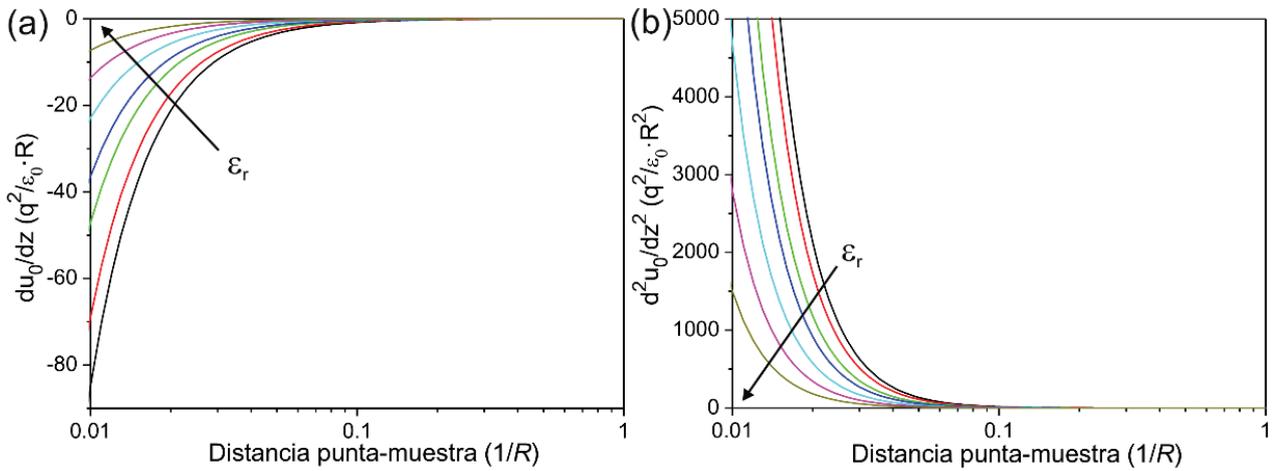


Fig. 3.2 (a) $u'_0(z, \epsilon_r, q = 1, R = 1, x = 0)$ y (b) $u''_0(z, \epsilon_r, q = 1, R = 1, x = 0)$ en función de la distancia para una carga puntual situada en una película dieléctrica de $\epsilon_r = 2.5, 3, 4.1, 5, 7, 10$ y 15 .

3.2.1.3. Los términos u_1 y u_2

Los términos electrostáticos u'_1 (u''_1) y u'_2 (u''_2) correspondientes a la F_{elec} ($\Delta f_{elec}/f_0$), obtenidos con el método de las imágenes en función de z y para distintos valores de ϵ_r , se muestran en la **Fig. 3.3(a)** y **3.3(c)** (**Fig. 3.3(b)** y **3.3(d)**). Como puede verse en la **Fig. 3.3(a)** y **3.3(b)**, los términos u'_1 y u''_1 disminuyen monótonamente con z . Respecto a la dependencia con ϵ_r observamos dos comportamientos opuestos. A larga distancia ($z > R$), la interacción entre la carga en la superficie (q_0) y la primera imagen en la esfera (Q_1) domina y es la principal contribución a u'_1 (u''_1). Debido al apantallamiento de la carga inicial por el dieléctrico, la interacción disminuye conforme ϵ_r aumenta.

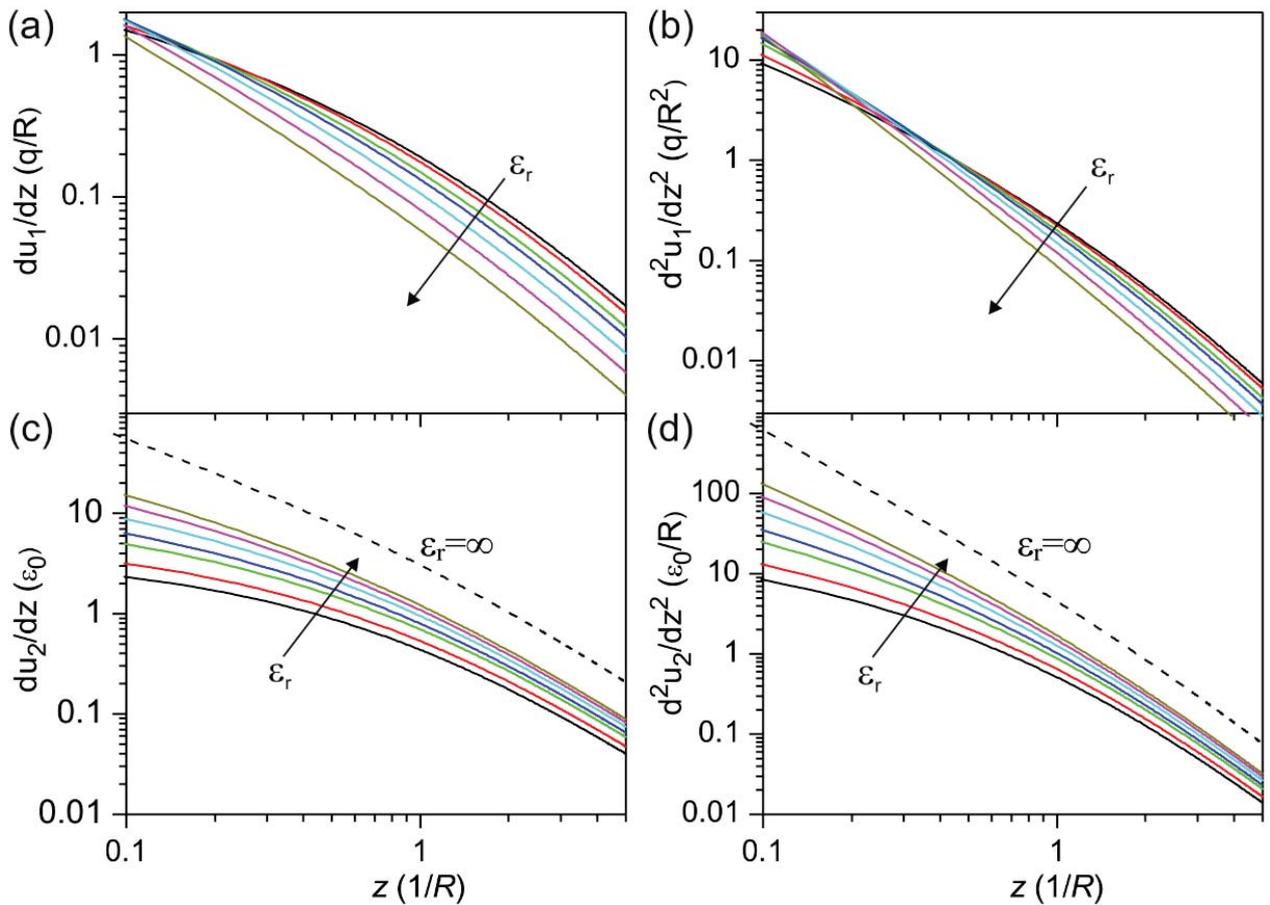


Fig. 3.3. (a) u'_1 y (c) u'_2 términos correspondientes a la F_{elec} (b) u''_1 y (d) u''_2 términos correspondientes a la $\Delta f_{elec}/f_0$ $\Delta f_{res}/f_{res}$ como función de z para distintos $\epsilon_r = 2.5, 3, 4.1, 5, 7, 10$ y 15 .

A corta distancia ($z < R$), todas las cargas son importantes y deben considerarse las interacciones entre todas ellas. Las cargas imagen inducidas tanto en la esfera como en el dieléctrico, son más grandes cuando ε_r aumenta, lo que lleva a una mayor interacción. Los términos u'_2 y u''_2 relacionados con la capacidad e independientes de la carga, se muestran en la **Fig.3.3(c)** y **3.3(d)**, y reproducen el comportamiento encontrado para películas gruesas dieléctricas en cálculos numéricos previos.¹⁶

3.2.2. Contraste y resolución lateral en SKPM

Como se explicó en el capítulo 2, la técnica de la SKPM se basa en la aplicación de un voltaje DC (V_{SKPM}) para minimizar la señal de la interacción electrostática.^{19,24} Si hay cargas localizadas presentes, el V_{SKPM} se corresponde con el mínimo de la parábola dada por las ecuaciones (3.2) o (3.3) (F_{elec} o $\Delta f_{elec}/f_0$ respectivamente) según se trabaje en AM-SKPM o en FM-SKPM¹:

$$V_{SKPM}^{AM} = \left(-\frac{1}{2} \frac{\frac{du_1}{dz}}{\frac{du_2}{dz}} + V_{CP} \right) \quad (3.18)$$

$$V_{SKPM}^{FM} = \left(-\frac{1}{2} \frac{\frac{d^2u_1}{dz^2}}{\frac{d^2u_2}{dz^2}} + V_{CP} \right) \quad (3.19)$$

Puesto que la contribución del V_{CP} al V_{SKPM} acaba siendo un valor constante (*offset*), a partir de ahora lo obviaremos suponiendo $V_{CP} = 0V$, y en la siguiente discusión se centrará la atención en la dependencia del V_{SKPM} con las cargas localizadas. La **Fig.3.4(a)** y **3.4(b)** muestran las gráficas del V_{SKPM}^{AM} y del V_{SKPM}^{FM} frente a z para una punta situada encima de la carga puntual q y para distintos medios dieléctricos. Como cabría esperar, un aumento del ε_r del dieléctrico se traduce en una reducción de la señal de V_{SKPM} debido a que el apantallamiento es mayor. Cuando la punta está muy cerca de la muestra ($z < R$), tanto el V_{SKPM}^{AM} como V_{SKPM}^{FM} dependen de z , siendo esta dependencia más acusada en la señal del V_{SKPM}^{FM} . Cuando la punta se aleja de la muestra ($z > R$), ambas señales convergen a un mismo valor que puede calcularse analíticamente en el límite $z \rightarrow \infty$:

$$V_{SKPM}^{carga} = \frac{2(1-s)q}{4\pi\epsilon_0 sR} \quad (3.20)$$

La carga total q , puede obtenerse de la ecuación (3.20), si se conocen R y ϵ_r , tanto de las medidas de AM-SKPM como de FM-SKPM. No obstante, hay que tener presente que el modelo que estamos usando no considera las contribuciones del cono ni de la micropalanca, que pueden tener un papel importante a largas distancias punta-muestra.

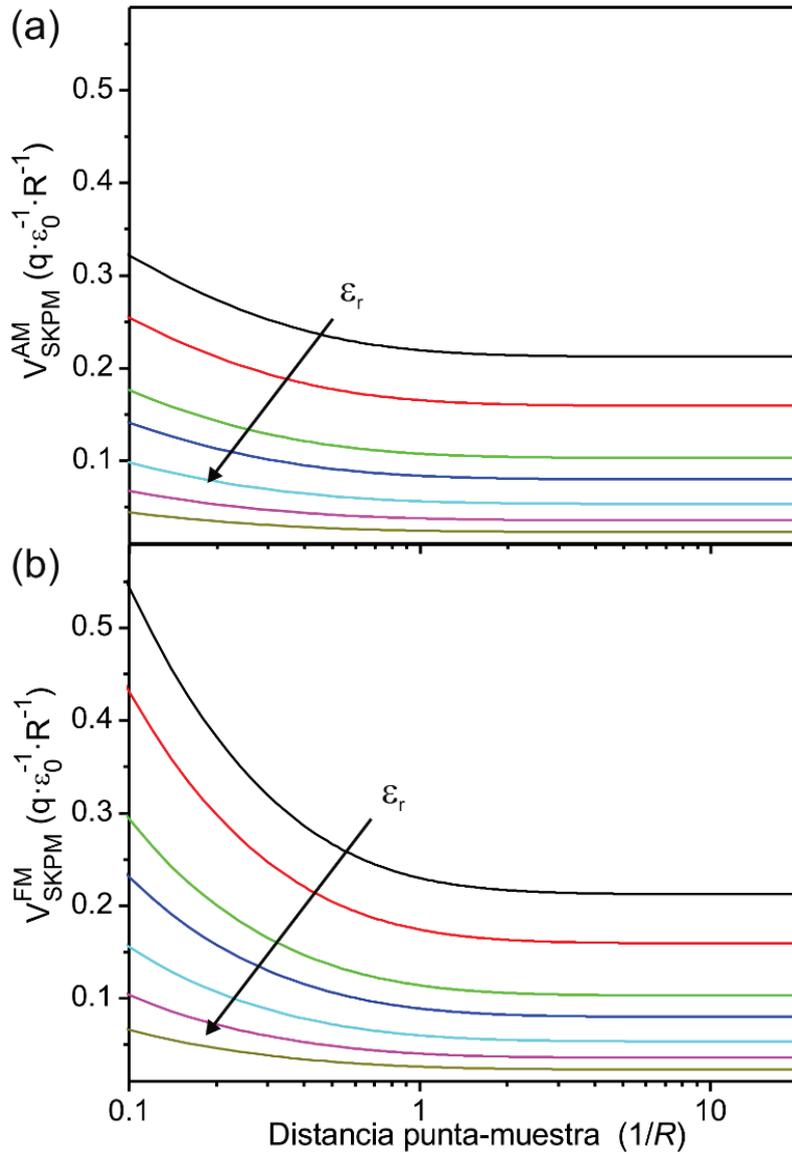


Fig.3.4. (a) $V_{SKPM}^{AM}(z, \epsilon_r, q = 1, R = 1, x = 0)$ y (b) $V_{SKPM}^{FM}(z, \epsilon_r, q = 1, R = 1, x = 0)$ en función de la distancia para una carga puntual situada en una película dieléctrica de $\epsilon_r = 2.5, 3, 4.1, 5, 7, 10$ y 15 .

Además de la dependencia del V_{SKPM} con la distancia punta-muestra, se ha estudiado su dependencia con la distancia lateral (plano xy), por medio del cálculo de perfiles laterales del V_{SKPM} para diferentes z . De este modo, puede estudiarse la formación del contraste en las imágenes de SKPM y el tamaño lateral aparente de la carga puntual en los modos AM-SKPM y FM-SKPM. Como puede verse en la **Fig.3.5(a)** y **3.5(b)**, los perfiles laterales de la señal $V_{\text{SKPM}}^{\text{FM}}$ tienen una resolución lateral ligeramente mayor que los de la señal $V_{\text{SKPM}}^{\text{AM}}$, confirmando los resultados obtenidos previamente por Neff y Rahe.³ Asimismo, para distancias punta-muestra en medidas al aire típicas, se observa que la presencia de una carga localizada podría estar afectando a los valores del potencial Kelvin incluso lejos de la carga (se observa una dependencia $\propto 1/r$).

Los resultados teóricos obtenidos permiten concluir que, en presencia de cargas localizadas, no sólo la resolución lateral está determinada por el radio de la punta y por z (como en cualquier técnica SFM relacionada) sino también el valor del V_{SKPM} lo está por R , ε_r y z de forma crítica. Esto es, la resolución de la técnica depende del sistema concreto que se mida ($1e$ medido a una $z = 1R$ con $R = 20\text{nm}$ lleva a una señal $V_{\text{SKPM}} = 185\text{mV}$ para un material de $\varepsilon_r = 3$, mientras que un material de $\varepsilon_r = 10$, lleva a una señal mucho menor, $V_{\text{SKPM}} = 43\text{mV}$). Desde el punto de vista experimental, estos resultados implican que lo deseable es trabajar con puntas afiladas y distancias punta-muestra pequeñas para asegurar que la señal es suficientemente grande para ser detectada. Además, se ha visto que utilizando el modo FM-SKPM se alcanza una resolución lateral mayor.

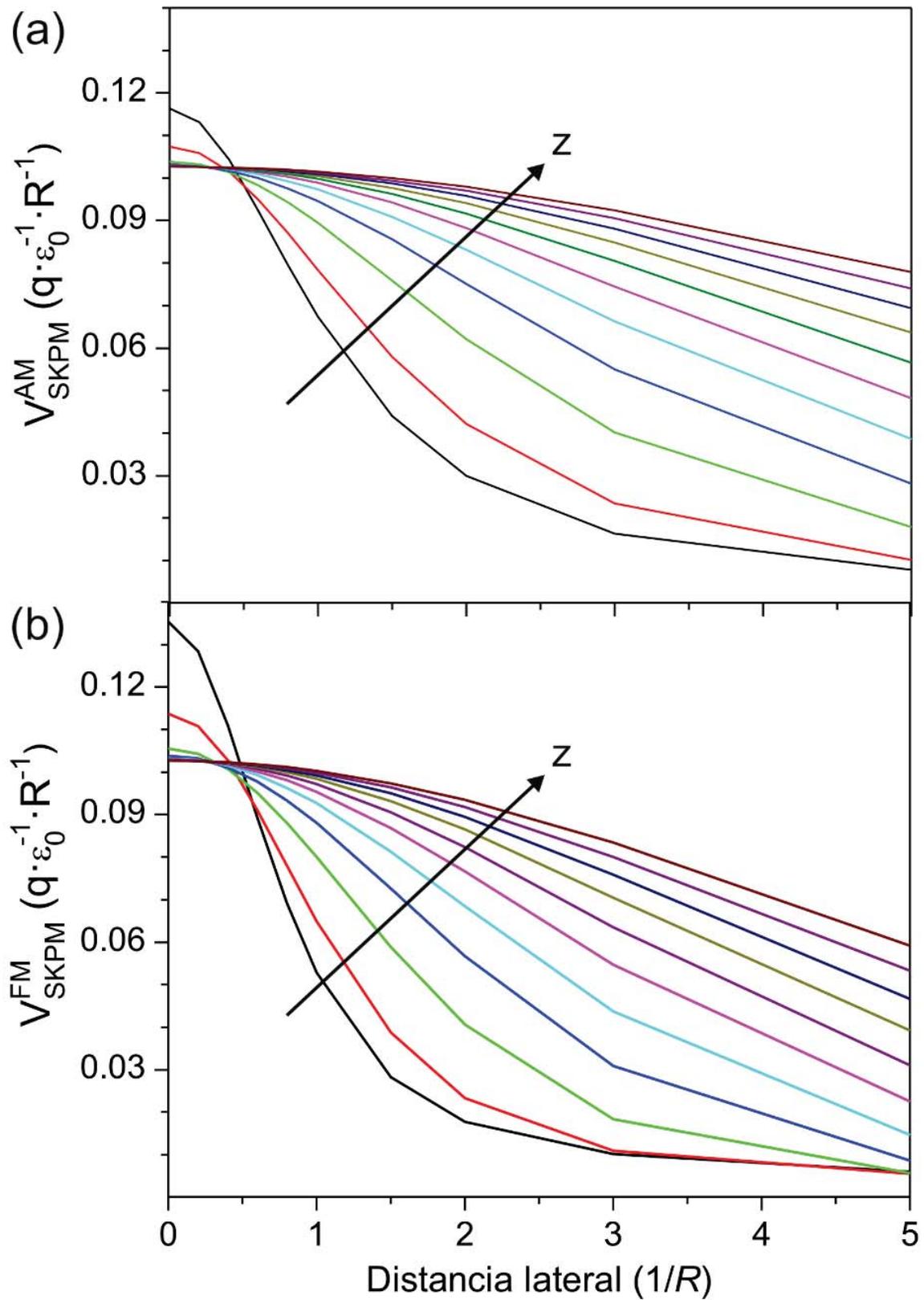


Fig.3.5. Perfiles teóricos (a) V_{SKPM}^{AM} (b) V_{SKPM}^{FM} para una carga puntual situada en la superficie de una película dieléctrica gruesa de $\epsilon_r = 4.1$ para diferentes distancias punta-muestra $z = 0.5, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ y 10 (en unidades de R).

3.2.3. Dominios de carga de tamaño finito

El modelo de carga puntual es una buena aproximación para defectos puntuales, sin embargo, en muchos sistemas la carga se extiende sobre una región (dominio de carga) con una longitud característica conocida como longitud de localización. En esta sección, exploramos la dependencia del V_{SKPM} con el tamaño del dominio de carga representado por un disco de radio r con una carga q distribuida homogéneamente.

Para generalizar el caso de la carga puntual al de pequeños dominios de carga, consideramos un disco de carga (de radio r) ubicado en el dieléctrico (**Fig.3.6**). La densidad de carga continua del disco la aproximamos por una densidad discreta considerando una red cuadrada, con constante de red a , y colocando una carga $dq_0 = q_0/\pi a^2$ en cada punto de la red interior al círculo. De este modo, se pueden calcular y almacenar todas las cargas imagen de todos los puntos de la red. Para asegurar que a se ha seleccionado correctamente y que se obtiene suficiente precisión se verifica que u'_1 no depende de forma apreciable de a .

Volvemos a calcular con el programa de Fortran, el conjunto de cargas imagen, y los términos electrostáticos u'_1 (u''_1) y u'_2 (u''_2) correspondientes a la a F_{elec} ($\Delta f_{\text{elec}}/f_0$) en función de z para el caso de un disco de carga con varios tamaños de radio r ($0.2R, 0.5R, R, 2R, 5R, 10R, 20R, 50R$). Con esto, podemos obtener el V_{SKPM} para el caso de una distribución de carga de tamaño finito con las ecuaciones (3.18) y (3.19).

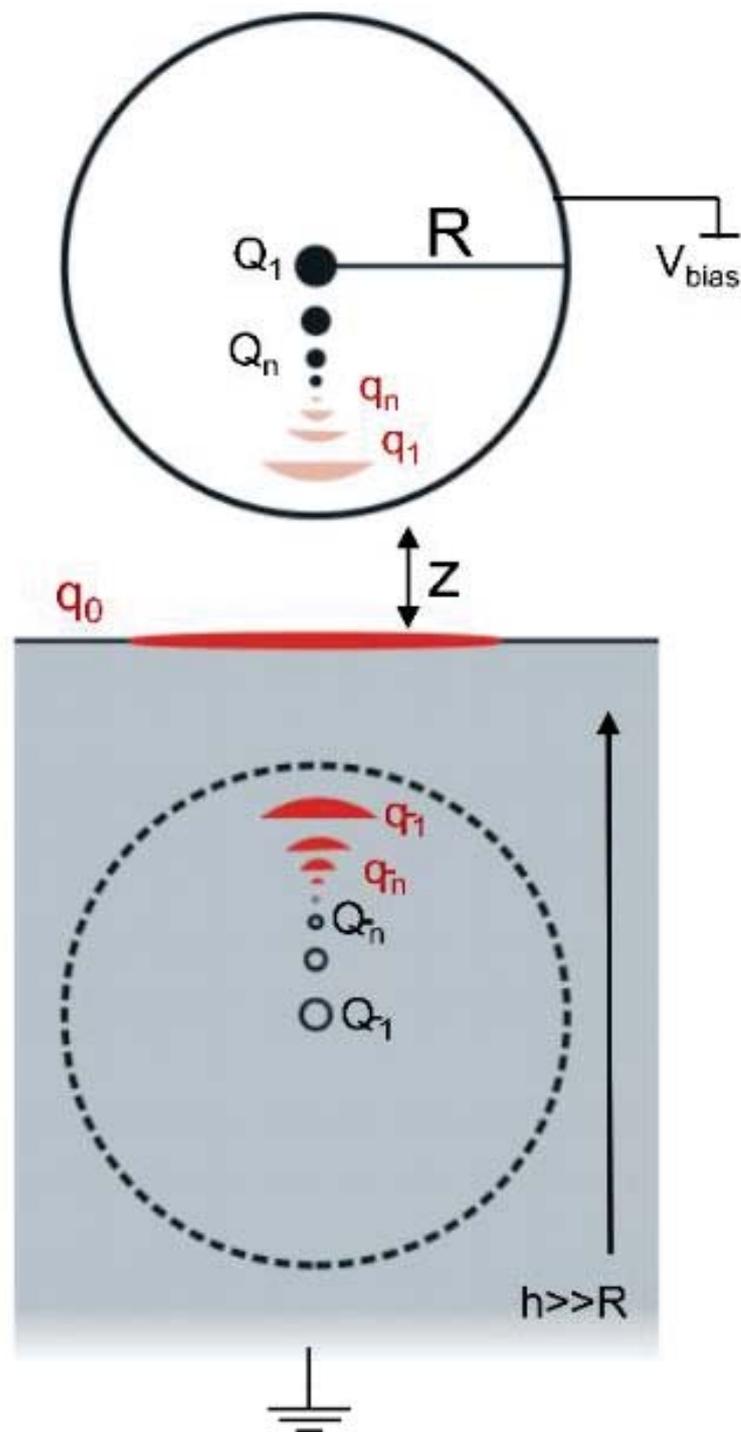


Fig.3.6. Representación esquemática de las cargas imagen inducidas en la esfera metálica y la película dieléctrica para el caso de un disco de carga. Los círculos negros llenos y vacíos se corresponden con cargas iguales y de signo opuesto inducidas por el V_{bias} , mientras que los casquetes esféricos rojos y rosados se corresponden con dominios de carga iguales y de signo opuesto inducidos por el disco de carga q_0 .

La **Fig.3.7** muestra los potenciales V_{SKPM}^{AM} y V_{SKPM}^{FM} en función de z (distancia punta-centro del dominio de carga) para distintos radios del disco de carga y para $\varepsilon_r = 4.1$. A larga distancia ($z \gg r$ y $z > R$), el V_{SKPM} converge al límite de carga puntual (sea cual sea el tamaño del disco de carga), y la carga total puede obtenerse de la ecuación (3.20). A media y corta distancia, pueden observarse dos tipos de curvas, dependiendo del tamaño del dominio. Si el tamaño del dominio es menor que el radio de la punta ($r < R$) observamos un comportamiento similar al de una carga puntual, es decir, el V_{SKPM} aumenta de forma monótona conforme la punta se acerca a la superficie de la muestra. Si el tamaño del dominio es mayor que el radio de la punta ($r > R$), a distancias intermedias el V_{SKPM} decrece hasta que alcanza un valor constante, que además coincide para V_{SKPM}^{AM} y V_{SKPM}^{FM} . Este valor puede calcularse en el límite $z \rightarrow 0$:

$$V_{SKPM} = \frac{(1-s)q}{2\pi\varepsilon_0 r} = \frac{(1-s)\sigma r}{2\varepsilon_0} \quad (3.21)$$

Siendo la densidad de carga $\sigma = q/\pi r^2$. Debe notarse que en este límite el V_{SKPM} es independiente de R y de z , y sólo depende del tamaño de dominio, de ε_r y σ .

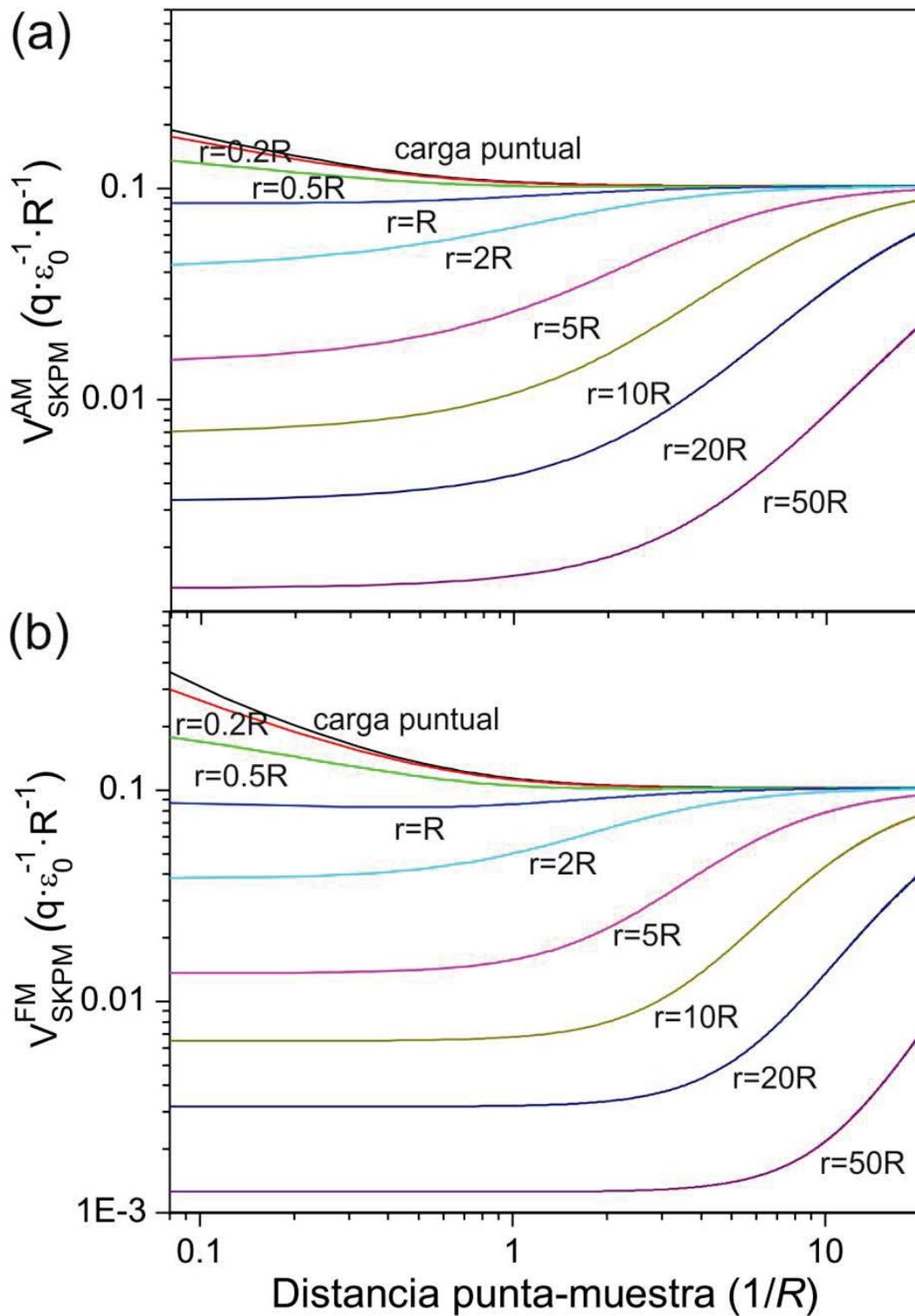


Fig. 3.7. (a) V_{SKPM}^{AM} y (b) V_{SKPM}^{FM} en función de z , sobre el centro del dominio de carga, para $\epsilon_r = 4.1$ y calculados para distintos tamaños de dominios. La carga total del dominio en todas las curvas es $q = 1$.

En la **Fig.3.8** puede verse el contraste del V_{SKPM} y el tamaño lateral aparente del dominio de carga ($\epsilon_r = 4.1$ y $z = R$) calculados para diferentes radios de dominio. Al igual que en el caso de la carga puntual, los valores de V_{SKPM}^{AM} y V_{SKPM}^{FM} difieren a esta distancia, siendo la resolución lateral mayor para el V_{SKPM}^{FM} .

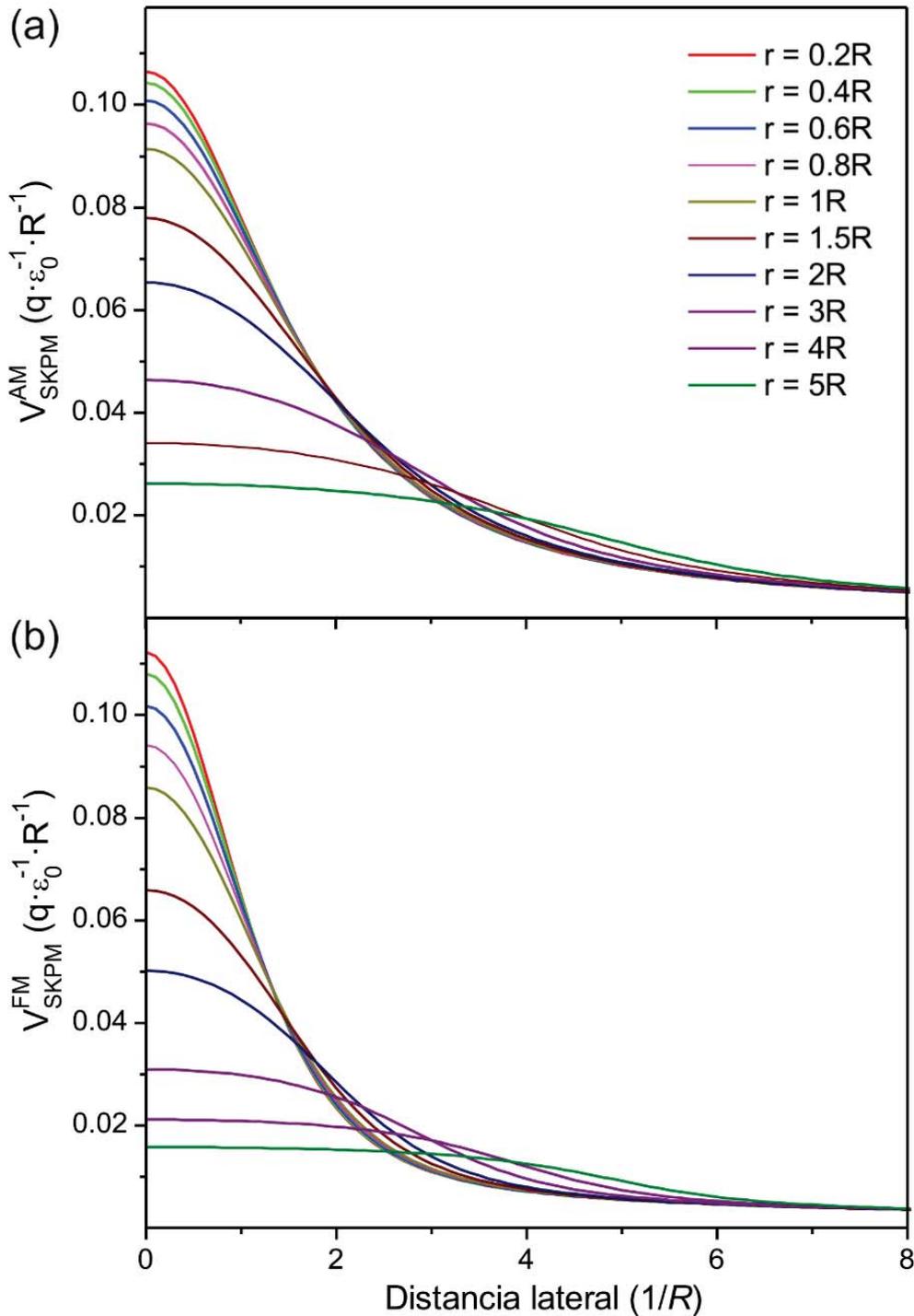


Fig. 3.8. Perfiles laterales para (a) V_{SKPM}^{AM} y (b) V_{SKPM}^{FM} calculados para $z = R$, $\epsilon_r = 4.1$ y para varios tamaños de dominios. La carga total del dominio en todas las curvas es $q = 1$.

A la vista de los resultados teóricos obtenidos, podemos extraer importantes conclusiones para analizar el potencial que se mide en SKPM de forma precisa y para obtener información cuantitativa relativa a la carga total y al tamaño de los dominios de carga. En primer lugar, puesto que el V_{SKPM} depende fuertemente del radio de la punta y de la permitividad del medio dieléctrico, así como de la distancia punta-muestra, estos parámetros deben ser caracterizados a priori. En segundo lugar, el contraste y la resolución lateral del V_{SKPM} aumentan cuando punta y muestra están cerca, siendo mayores en el modo FM-SKPM que en el AM-SKPM. En la **Fig.3.8**, todas las curvas son similares para $r < R$, pero un análisis adecuado permitiría resolver dominios de carga de tamaño inferior al radio de la punta incluso a $z = R$.

En consecuencia, trabajar en modo FM-SKPM y a distancias punta-muestra tan cortas como se pueda, se traduce en mayor contraste y resolución lateral de las medidas de SKPM. Por último, no debería olvidarse que el modelo que hemos usado, supone una punta esférica, y desprecia las contribuciones de cono y micropalanca que pueden ser relevantes a las distancias intermedias y grandes, típicas de las medidas al aire.

3.2.4. Efecto de la carga en tres dimensiones

Hemos asumido que el dominio de carga es una superficie (bidimensional), pero la carga podría extenderse hacia el interior del dieléctrico una cierta profundidad d . Considerar esta extensión llevaría a una reducción del V_{SKPM} debida a un apantallamiento aún mayor. Nuestro programa también es capaz de simular el efecto de una carga puntual o de un disco de carga en el interior de un dieléctrico como se muestra en la **Fig.3.9**. Para dominios de carga con $r < R$, este efecto de la profundidad puede ser importante (especialmente a z cortas), mientras que para dominios de carga con $r > R$, sólo hay una ligera reducción en el valor del V_{SKPM} .

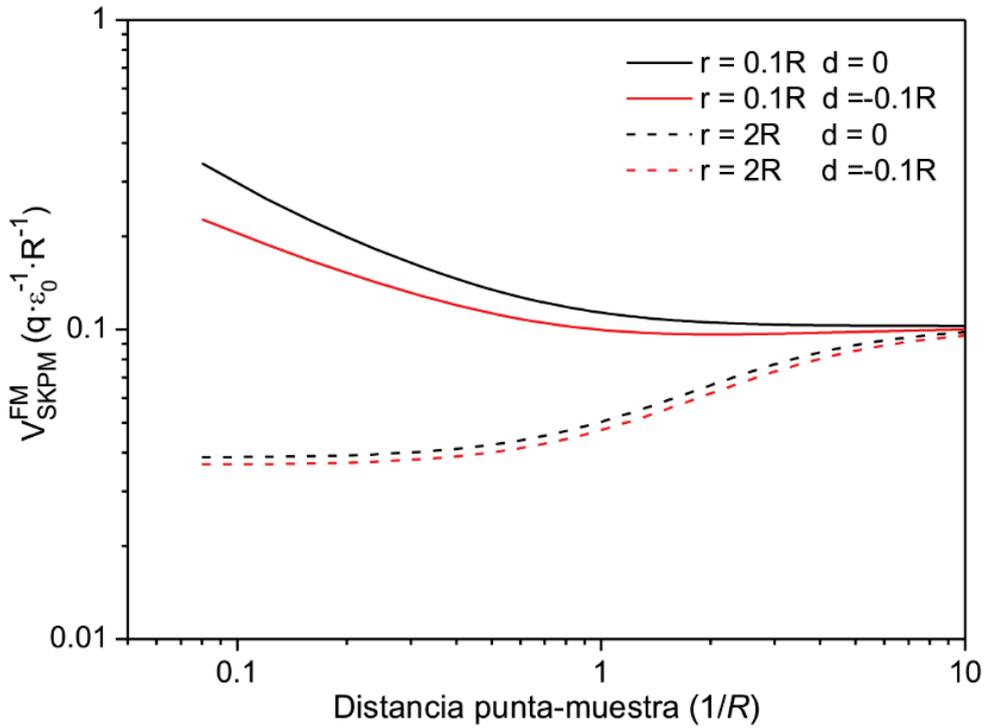


Fig.3.9. V_{SKPM}^{FM} en función de z para un material de $\varepsilon_r = 4.1$ y tamaños de dominio ($r=0.1R, 2R$), y profundidades ($d = 0, -0.1R$).

En nuestros experimentos, los dominios de carga inyectados sobre PMMA siempre cumplen que $r > R$. Por tanto, asumir una distribución superficial nos lleva a una estimación de la carga muy parecida a la de una distribución de carga en tres dimensiones.

3.3. Validación experimental

En esta sección, validaremos el modelo teórico experimentalmente. Exploraremos los mejores parámetros para la adquisición de datos, discutiremos las limitaciones experimentales y propondremos soluciones posibles. Para esto, se preparan muestras consistentes en películas discontinuas de PMMA sobre muestras de HOPG (**Fig.3.10(b)**). En las regiones de PMMA, se inyectan pequeños dominios de cargas localizadas por electrificación de contacto. A partir de las imágenes experimentales de SKPM registradas, se obtienen la carga total y el tamaño de los dominios de carga.

Este tipo de muestra tiene varias ventajas: las regiones de HOPG se emplean como referencia metálica durante las medidas; el grosor exacto de la película de PMMA (típicamente de 200-300nm) se obtiene de las imágenes de topografía; y el hecho de que el nanolitografía de carga mediante SFM sobre PMMA es una técnica bien descrita en la literatura.⁷

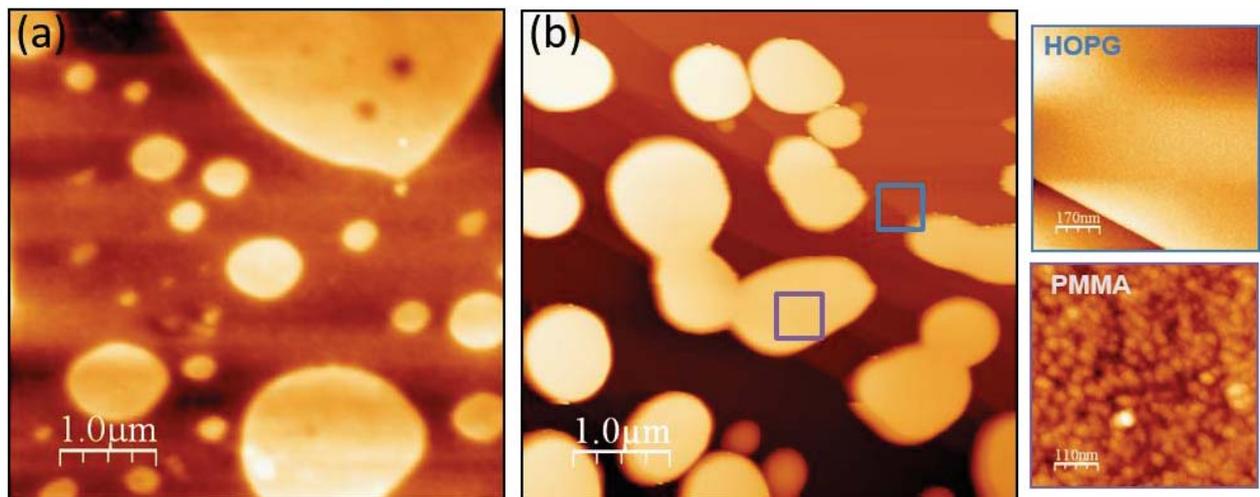


Fig. 3.10.(a) Imagen de topografía de la película delgada de P₃OT/PMMA obtenida de la disolución mezcla y depositada por "spin-coating" sobre HOPG ($\Delta z=80\text{nm}$). (b) Imagen de topografía de la película discontinua de PMMA sobre HOPG resultante de la retirada del P₃OT ($\Delta z=400\text{nm}$). Las pequeñas imágenes de la derecha muestran regiones de HOPG y PMMA a mayor aumento ($\Delta z=3\text{nm}$).

3.3.1. Sección experimental

Preparación de muestras: Los materiales empleados para la preparación de muestras han sido PMMA, regioregular Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl) (P₃OT, Mn~34,000), tolueno (anhídrido, 99.8%) y tetracloruro de Carbono (CCl₄ anhídrido, $\geq 99.5\%$), todos adquiridos de Sigma-Aldrich y usados sin mayor purificación. En primer lugar, preparamos dos disoluciones, una de PMMA en tolueno (30mg/ml) y otra de P₃OT en CCl₄ (30mg/ml). Cada solución se introduce por separado en un baño de ultrasonidos (40kHz, Fungilab S.A. Ultrasonic Cleaner) hasta su completa disolución (15min). A continuación, se mezclan ambas disoluciones (50% PMMA y

50% P₃OT en volumen) y la mezcla se vuelve a introducir en el baño de ultrasonidos otros 15min. Por último, se deposita por "spin coating" (2000-3000rpm) una gota (40µl) de la disolución mezcla sobre una muestra de HOPG recién exfoliado.

El resultado obtenido tras la deposición y secado (30min) es una película heterogénea en la que podemos encontrar regiones bien diferenciadas de PMMA y P₃OT (**Fig.3.10(a)**). Hecho esto, la muestra se lava generosamente con CCl₄, puesto que este disolvente orgánico retira el P₃OT pero no ataca al PMMA. Finalmente, la muestra se lava con etanol y se seca durante 30 minutos a 60°C para eliminar los restos de disolvente. Con esta metodología, se consiguen muestras compuestas por regiones de PMMA de varias micras de tamaño sobre un fondo de HOPG (**Fig.3.10(b)**). El grosor de la película discontinua de PMMA se puede modificar variando la concentración inicial de las disoluciones poliméricas, mientras que el tamaño de las regiones de PMMA se modifica variando la proporción de la mezcla final de las dos disoluciones.

3.3.2. Adquisición de datos

Los experimentos se han llevado a cabo en condiciones ambientales usando el SFM descrito en el capítulo 2. Se han usado puntas de Si dopado recubiertas con Pt (OMCL-AC240TM-R3) con una constante de fuerza nominal $k = 3\text{N/m}$. El equipo se mantuvo trabajando durante 24h antes de realizar las medidas relevantes, para conseguir minimizar la deriva térmica.

Las imágenes de topografía se han adquirido en modo FM-DSFM mientras que el V_{SKPM} en FM-SKPM ($V_{\text{ac}} = 500\text{mV}$ y $\omega_{\text{elec}} = 7\text{kHz}$) con el montaje descrito en el capítulo 2. Para medir la dependencia de las señales $u_2''(z)$ y $u_1''(z)$, que describen las contribuciones de la capacidad y de la interacción relacionada con la carga respectivamente, con la distancia punta-muestra se ha utilizado la espectroscopía de voltaje 3D (descrita en la sección 2.2.2).

Como ya se ha comentado, tanto la geometría de la punta, como la ϵ_r del dieléctrico y la z exacta durante la adquisición de la imagen, deben conocerse de forma precisa antes de cualquier caracterización de carga local. En consecuencia, los experimentos que hemos realizado se han llevado a cabo siguiendo una secuencia de tres pasos: en primer lugar, se caracteriza la geometría de la punta (radio de la punta (R) y ángulo del cono (θ)) sobre la referencia metálica (HOPG); en segundo lugar, se obtiene la ϵ_r del PMMA; y por último, se inyectan pequeños dominios de carga en la superficie del PMMA que se caracterizan por medio de imágenes de FM-SKPM y curvas de espectroscopía 3D. Con todo lo anterior, los datos teóricos y experimentales se comparan para extraer el tamaño lateral de los dominios y la carga total de éstos.

En la **Fig.3.11** se muestran las imágenes de una zona de una muestra de HOPG con recubrimiento de PMMA y sus perfiles de altura laterales. Las imágenes de SKPM (**Fig.3.11(b)**) previas a la inyección de carga, presentan una distribución homogénea del V_{SKPM} en las regiones de HOPG, mientras que las zonas de PMMA presentan pequeños dominios de carga, típicos de superficies de polímeros amorfos poco conductores.^{5,6} Las imágenes de capacidad (**Fig.3.11(c)**) muestran todas las regiones de PMMA con idéntico contraste, es decir, capacidad, independientemente de la altura de las columnas de PMMA, que varía entre 200-350nm. Esto es indicativo de que, bajo las presentes condiciones experimentales de adquisición de imágenes, la película de PMMA se comporta como una película gruesa.

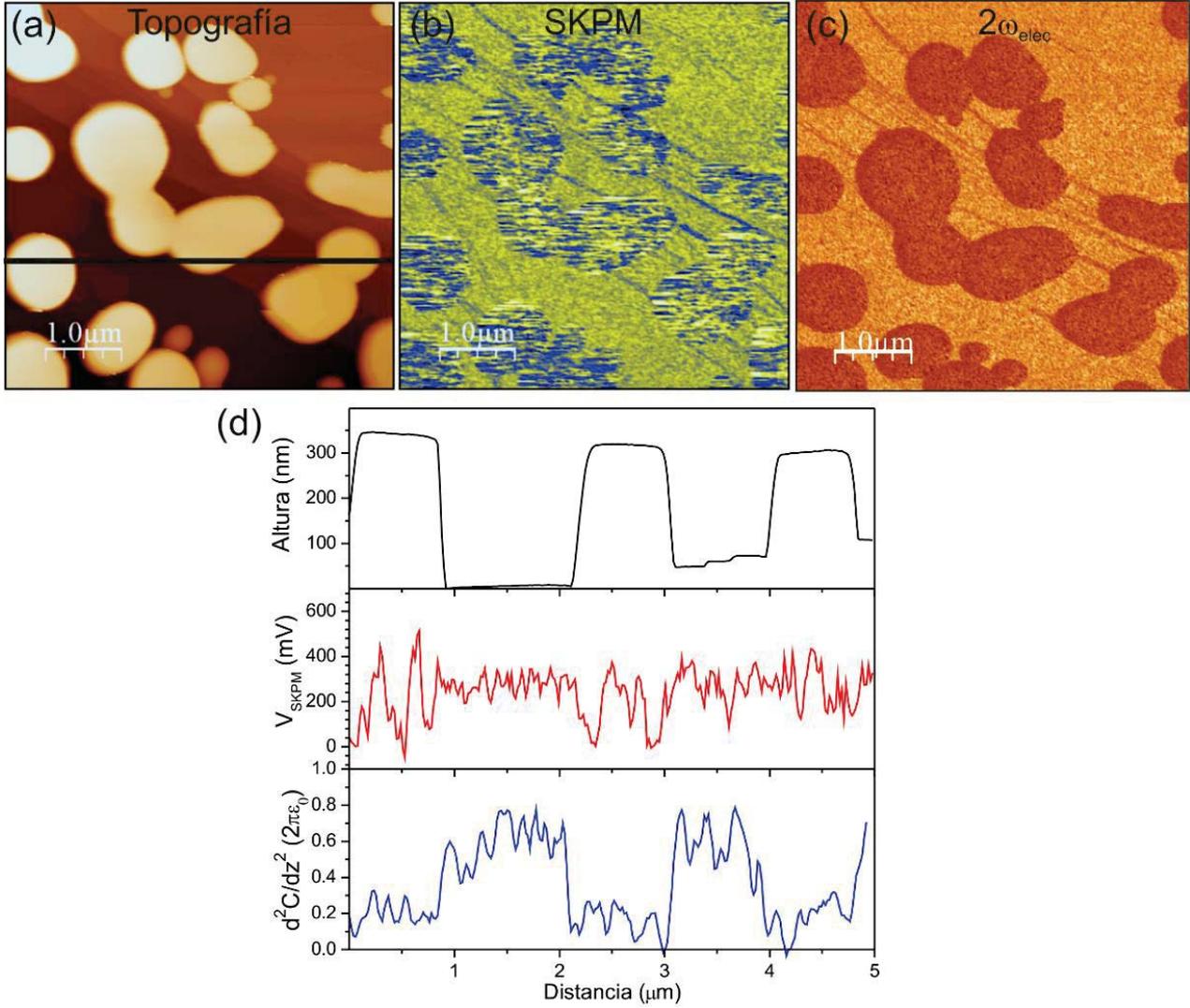


Fig.3.11. (a) Imagen de topografía ($\Delta z = 400\text{nm}$), (b) Imagen de SKPM ($\Delta z = 150\text{mV}$), y (c) Imagen relacionada con la capacidad ($2\omega_{\text{elec}}$) de la película discontinua de PMMA depositada sobre HOPG. Distancia de trabajo para el registro de imágenes $z = 7\text{nm}$, (d) Perfiles laterales de (a), (b) y (c).

3.3.2.1 Geometría de la punta y caracterización de ϵ_r

La **Fig.3.12** muestra los valores registrados para el término $C''(z)$ sobre HOPG (puntos negros) y sobre PMMA (puntos azules). La curva experimental adquirida sobre HOPG, $C''_{\text{metal}}(z, R, \theta)$, se ajusta por mínimos cuadrados a la curva teórica analítica (línea negra continua en la **Fig.3.12**) obtenida por Hudlet,¹² para calibrar los parámetros geométricos de la punta (R y θ):

$$C''_{metal}(z, R, \theta) = 2\pi\epsilon_0 \left[R^2(1 - \text{sen } \theta) \left(\frac{2z+R(1-\text{sen } \theta)}{z^2(z+R(1-\text{sen } \theta))^2} \right) + \frac{1}{\ln(\tan \frac{\theta}{2})^2} \left(\frac{1}{z+R(1-\cos \theta)} + \frac{R \frac{\cos^2 \theta}{\text{sen } \theta}}{(z+R(1-\text{sen } \theta))^2} \right) \right] \quad (3.22)$$

En nuestras muestras, el grosor de la película de PMMA es grande en comparación con las dimensiones de la punta ($h \gg R$) y, no existe expresión analítica análoga a la ecuación (3.22) para dieléctricos gruesos, $C''_{dielec}(z, R, \theta, \epsilon_r)$, que permita ajustar los datos de la capacidad del PMMA para obtener su correspondiente ϵ_r . En consecuencia, lo que hacemos para salvar este obstáculo es calcular $C''_{dielec}^{\text{ápice}}(z, R, \theta, \epsilon_r)$ numéricamente mediante el método de las imágenes propuesto, que aproxima la punta por una esfera (línea punteada azul en la **Fig.3.12**). Sin embargo, esta aproximación falla en el ajuste de los datos experimentales de la capacidad del PMMA para largas distancias ($z > 10R$), y esto se debe, al igual que en el caso del metal, a que la contribución de la parte del cono de la punta debe ser considerada, para reproducir los datos experimentales por completo.

Existen trabajos que tienen en cuenta esta contribución,¹⁵ y el esfuerzo numérico aumenta de forma drástica. En esta tesis, hemos optado por usar una aproximación más simple que funciona sorprendentemente bien. En las muestras que analizamos, la película de PMMA tiene un grosor mucho menor que la altura del cono de la punta ($H \gg h$), por lo que la película de PMMA puede tratarse como una película dieléctrica fina de cara al cálculo de la contribución del cono. Esto significa que la aproximación analítica propuesta por Labardi et al,¹⁸ para introducir la contribución del cono de la punta en películas dieléctricas finas (línea discontinua azul en la **Fig.3.12**), puede utilizarse y es apropiada para nuestras medidas.

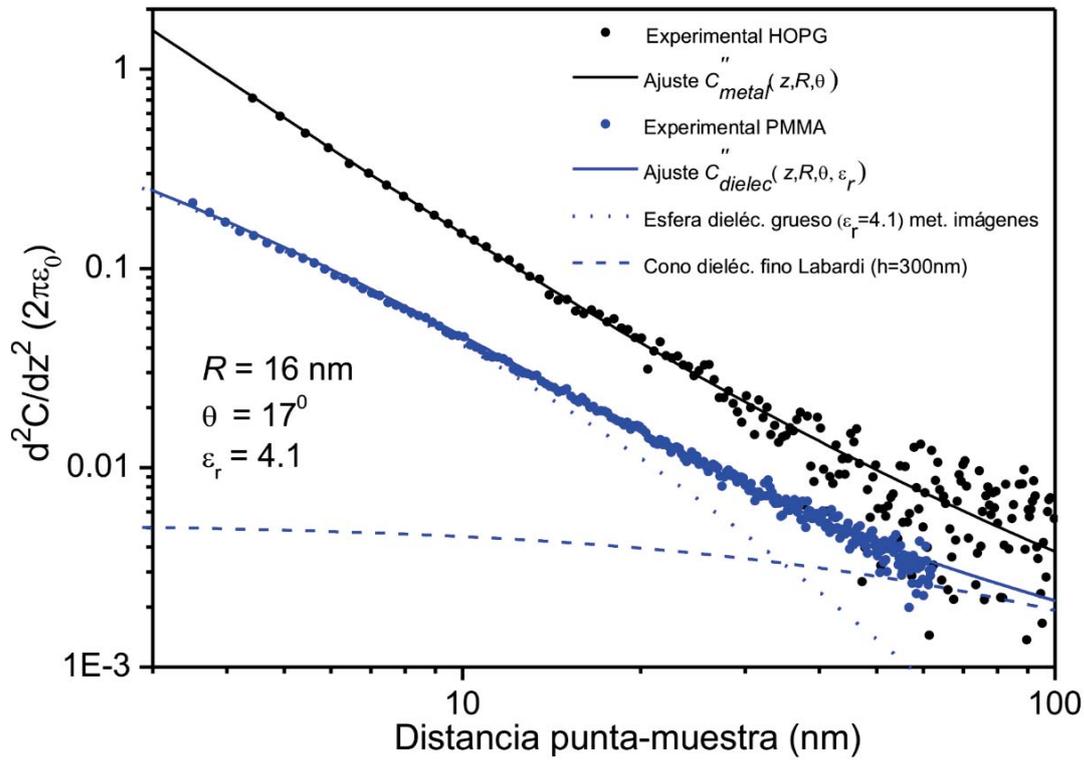


Fig.3.12. Gráfica con los datos de $C''(R, \theta, z, \epsilon_r)$ sobre HOPG (puntos negros), PMMA (puntos azules), y sus correspondientes ajustes. El ajuste por mínimos cuadrados para los datos HOPG ($\epsilon_r = \infty$) proporciona un $R = 16 \pm 1 \text{ nm}$ y un $\theta = 17 \pm 2^\circ$.

Por tanto, ajustamos los datos experimentales del PMMA con la siguiente ecuación:

$$C''_{dielec}(R, \theta, z, \epsilon_r) = C''_{dielec}^{\acute{a}pice}(z, R, \epsilon_r) + 2\pi\epsilon_0 \left[\frac{1}{\ln\left(\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^2} \left(\frac{1}{\left(z + \frac{h}{\epsilon_r} + R(1 - \cos \theta)\right)} + \frac{R \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}}{\left(z + \frac{h}{\epsilon_r} + R(1 - \sin \theta)\right)^2} \right) \right] \quad (3.23)$$

Esta ecuación combina dos términos, el primero representa la contribución del final de la punta y modela la capacidad de una esfera y un sustrato dieléctrico grueso calculada numéricamente ($C''_{dielec}^{\acute{a}pice}(z, R, \epsilon_r)$). El segundo término representa la aproximación de Labardi, que introduce la contribución del cono de la punta obtenida para un cono parabólico y una película dieléctrica fina. El único parámetro

desconocido en (3.23) es ε_r , ya que h la obtenemos de las imágenes de topografía, y R y θ las hemos obtenido previamente en las zonas de HOPG. Si representamos (3.23) para varios valores de ε_r , y comparamos las curvas teóricas con los datos experimentales, encontramos que el mejor ajuste corresponde a un $\varepsilon_r = 4.1 \pm 0.3$, valor ligeramente superior al reportado en la literatura para PMMA altamente denso (entre 3 y 4), pero dentro del intervalo teniendo en cuenta el error asociado.

3.3.3. Cuantificación del tamaño y de la carga total de los dominios

Los pequeños dominios de carga se inyectan en la película de PMMA por el método de electrificación de carga situando punta y muestra en contacto cercano mientras se aplica un potencial ($V_{\text{bias}} = 5\text{V}$) durante 25ms. El tamaño del dominio de carga se controla cambiando ligeramente la fuerza de carga. Con este procedimiento, se obtienen dominios de carga positivos con un tamaño lateral del orden del radio de la punta. La **Fig.3.13** muestra en su parte superior las imágenes de $V_{\text{SKPM}}^{\text{FM}}$ de tres dominios de carga de diferente tamaño obtenidos a una distancia punta-muestra de escaneo fija ($z = 8\text{nm}$). Si recuperamos la ecuación (3.19), podemos expresar la imagen de V_{SKPM} como sigue:

$$V_{\text{SKPM}}^{\text{FM}}(x, y, z = z_0) = \left(-\frac{1}{2} \frac{u_1''^{\text{ápice}}(x, y, z=z_0) + u_1''^{\text{cono}}(x, y, z=z_0)}{u_2''^{\text{ápice}}(z=z_0) + u_2''^{\text{cono}}(z=z_0)} + V_{\text{CP}}^0 \right) \quad (3.24)$$

Donde V_{CP}^0 es el potencial de contacto en ausencia de cargas. Como puede verse en la **Fig.3.12**, la distancia de trabajo en estas imágenes es suficientemente pequeña como para que en (3.24), $u_2''^{\text{cono}}(z = 8\text{nm}) \ll u_2''^{\text{ápice}}(z = 8\text{nm})$ y tengamos $u_2''(z = 8\text{nm}) \approx u_2''^{\text{ápice}}(z = 8\text{nm})$. Con esta consideración, podemos obtener el tamaño del dominio y la carga total de éste ajustando los perfiles laterales experimentales $V_{\text{SKPM}}^{\text{FM}}$ al modelo teórico propuesto en la sección 3.2.3 (**Fig.3.13** derecha).

Al realizar las medidas a una z conocida, los únicos parámetros del ajuste son el tamaño del dominio r y la carga total q . Como se ve en la **Fig.3.13**, los ajustes son

excelentes en los tres casos, indicando la validez del modelo simple utilizado. Hemos obtenido para los dominios de la **Fig.3.13(a)**, **3.13(b)** y **3.13(c)** las densidades de carga: $\sigma_a = 1.4 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$, $\sigma_b = 7.5 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ y $\sigma_c = 8 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ respectivamente, que están en acuerdo con las obtenidas por Palleau et al.⁷

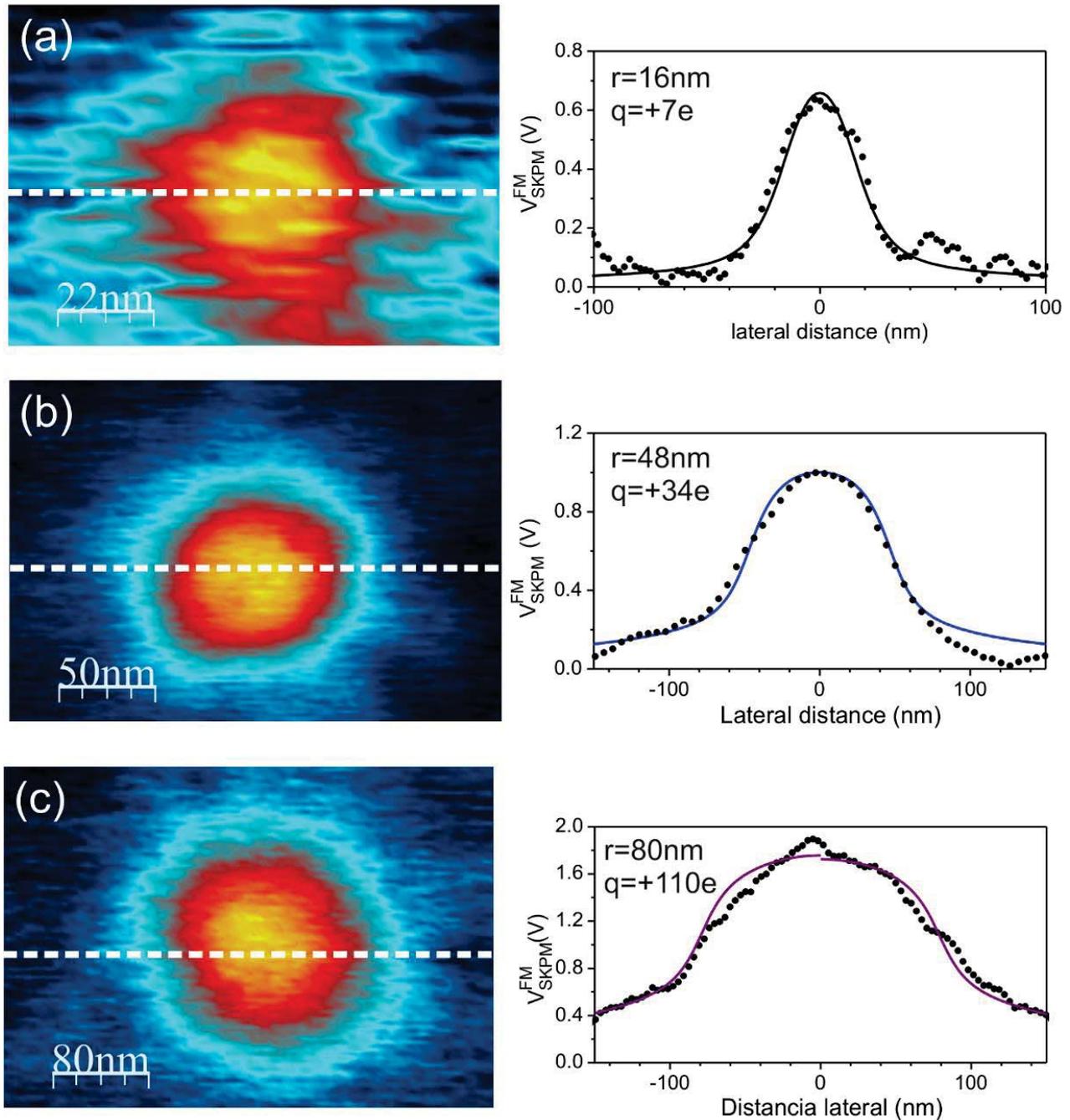


Fig. 3.13. (Izquierda) Imágenes SKPM de diferentes dominios de carga inyectados sobre PMMA. (Derecha) Datos experimentales (puntos) y ajustes teóricos (líneas continuas) calculados con el modelo de dominios de carga frente a esfera metálica.

Como ya se ha comentado previamente, hemos despreciado $u_2''^{cono}(z)$ en (3.24). Si esta contribución no fuese despreciable, el ajuste sería similar pero estaríamos estimando mal el valor de q . Nuestro modelo simplificado también desprecia $u_1''^{cono}(x, y, z = z_0)$ en el numerador de (3.24), pero en este caso, la bondad del ajuste indica que esta contribución no debe ser importante, al menos a la z en la que se realiza. Esto significa que, en las condiciones de trabajo que hemos realizado las medidas, el modelo propuesto estima de forma precisa la carga total y el tamaño del dominio, y que para el protocolo de inyección de carga seguido, el modelo de dominios de carga de densidad constante es adecuado. Además, hemos comprobado que si consideramos que la carga se introduce en el volumen y no se encuentra sólo en superficie, la estimación es ligeramente superior a la obtenida para la misma carga localizada en la superficie. No obstante, en nuestras condiciones de trabajo, este efecto es pequeño.

Para terminar de contrastar los resultados obtenidos, también realizamos curvas de espectroscopía sobre los dominios de carga de la **Fig.3.13**, $V_{SKPM}^{FM}(x = 0, y = 0, z)$. Los datos experimentales junto con las curvas teóricas calculadas y los parámetros de ajuste obtenidos se muestran en la **Fig. 3.14(a)**. Como puede verse, el modelo de dominios para una carga frente a una esfera reproduce los resultados experimentales de V_{SKPM}^{FM} para pequeñas distancias punta-muestra, pero falla en distancias mayores de 1-2 radios de la punta. Esto se debe a que el modelo de punta esférica desprecia la contribución del cono a distancias largas, donde no es despreciable. Debe notarse que, a una z fija, el denominador de (3.24) es una constante y no depende de la carga localizada. Esto nos dice que, si usamos el modelo propuesto para ajustar los perfiles de carga de las imágenes de V_{SKPM}^{FM} registradas a una distancia a la que la contribución del cono sea relevante, estaremos sobreestimando el valor de la carga total, aunque el tamaño del dominio de carga y la calidad del ajuste no se vean afectados.

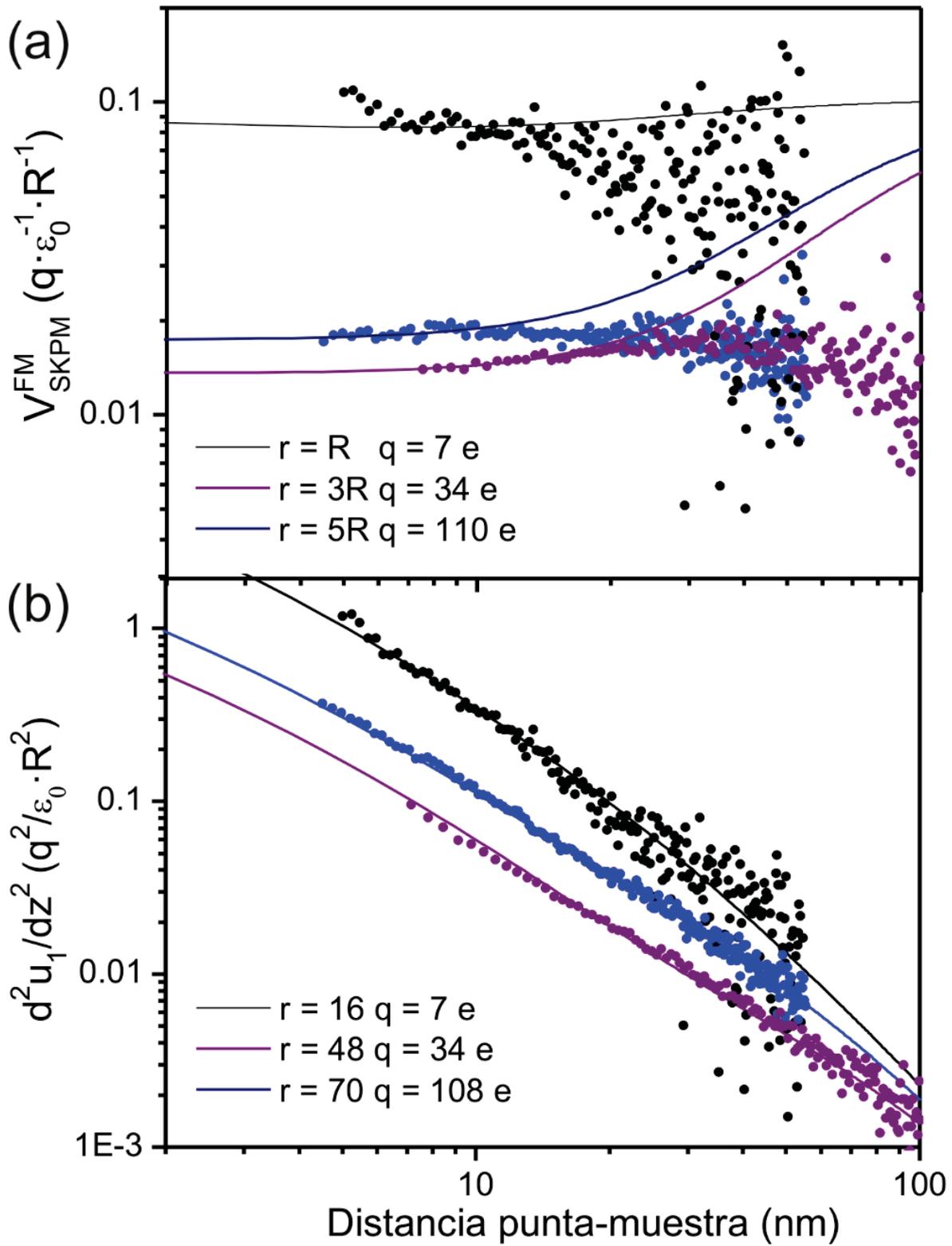


Fig. 3.14.(a) V_{SKPM}^{FM} y (b) u_1'' frente a z para los tres dominios de la Fig. 3.13. Los datos punteados corresponden a los resultados experimentales y las curvas continuas a los teóricos (no hay ningún parámetro libre ajustado).

Para determinar la importancia de la contribución del cono al término u_1'' a largas distancias punta-muestra, analizamos los datos experimentales de u_1'' . En la **Fig. 3.14(b)** pueden verse los valores experimentales de $u_1''(x = 0, y = 0, z)$ junto con los teóricos correspondientes. Sorprendentemente, los valores experimentales y teóricos casan perfectamente para todas las distancias punta-muestra sin necesidad de ningún parámetro adicional de ajuste, indicando que el término relacionado con la carga u_1'' , es menos sensible a la contribución del cono de la punta que el término relacionado con la capacidad.

Las distancias punta-muestra muy pequeñas se alcanzan sin problemas en condiciones de UHV, y la contribución del cono de la punta a V_{SKPM}^{FM} puede despreciarse. Sin embargo, en condiciones ambientales, bien debido al carácter hidrofílico de la superficie de la muestra o a limitaciones técnicas, las distancias punta-muestra típicas de trabajo son mucho mayores y la contribución de la parte microscópica de la punta no puede despreciarse. Para solventar este problema, simplificar el modelado de los datos y obtener información cuantitativa de las cargas localizadas, sería preferible emplear la señal $u_1''(z, q, \varepsilon_r, R,)$ en lugar de V_{SKPM}^{FM} a las vista de los resultados obtenidos. Experimentalmente, las imágenes de $V_{SKPM}^{FM}(x, y, z = z_0; q, \varepsilon_r, R,)$ y de $u_2''(x, y, z = z_0; \varepsilon_r, R)$ se registran simultáneamente usando un lock-in de dos canales,²⁸ por lo que podemos reconstruir la imagen de $u_1''(x, y, z = z_0; \varepsilon_r, R)$ sin más que hacer: ($u_1'' = -2V_{SKPM}^{FM} * u_2''$).

Finalmente, queremos resaltar que el análisis que se acaba de realizar de las imágenes de V_{SKPM} , es válido únicamente si se trabaja en modo FM-SKPM. Si se lleva a cabo un análisis similar basado en las imágenes de V_{SKPM}^{AM} de pequeños dominos de carga, no es posible ajustar de forma precisa ni los perfiles laterales ni las curvas de espectroscopía con el modelo simple descrito de punta esférica. Esto nos dice que las contribuciones de las partes microscópicas de la punta, son relevantes no sólo para el término relacionado con la capacidad, sino también para el término u_1' .

3.4. Conclusiones

En este capítulo, hemos propuesto una metodología para analizar las imágenes de SKPM cuando hay pequeñas cargas localizadas presentes sobre superficies dieléctricas gruesas, y obtener así información cuantitativa acerca de la carga total de un dominio y del tamaño lateral de éste. Hemos presentado un protocolo riguroso para caracterizar los parámetros geométricos de la punta y el ε_r del material dieléctrico, ya que el potencial Kelvin (V_{SKPM}) depende de forma independiente del modo de medida empleado (AM-SKPM o FM-SKPM). Como se ha visto, las imágenes de $V_{\text{SKPM}}^{\text{FM}}$ pueden analizarse con precisión usando un modelo simple de punta esférica basado en el método de las imágenes, que desprecia la contribución del cono de la punta, siempre que se trabaje a distancias punta-muestra suficientemente pequeñas y en el modo FM-SKPM. Fuera de estas condiciones, la contribución del cono microscópico tendría que considerarse, aumentando apreciablemente el esfuerzo numérico y la dificultad del análisis de los datos. Además, hemos encontrado que el cono contribuye a $V_{\text{SKPM}}^{\text{FM}}$ a través del término relacionado con la capacidad $u_2''(z, \varepsilon_r, R, \theta)$, mientras que el término relacionado con la carga, $u_1''(z, q, \varepsilon_r, R, \theta)$, es menos sensible a dicha contribución. En consecuencia, para evitar el efecto del cono de la punta en condiciones ambientales, donde las distancias de operación punta-muestra son grandes, proponemos el uso de la señal $u_1''(z, q, \varepsilon_r, R, \theta)$ para obtener unos resultados más cuantitativos.

Finalmente, resaltamos que el modelo teórico propuesto puede implementarse para modelar distribuciones de carga más complejas. De hecho, para determinar la distribución de carga de un sistema genérico a partir de las imágenes de SKPM, debería resolverse el problema inverso. Éste es un reto que se queda fuera del alcance de esta tesis, pero el uso fructífero del método de las imágenes junto con la evidencia de que el término $u_1''(z, q, \varepsilon_r, R)$ se modela de forma correcta con la aproximación de punta esférica, incluso a grandes distancias punta-muestra, sugieren que es un reto al alcance de la metodología expuesta y que será abordado en el futuro.

3.5. Bibliografía

1. Barth, C. *et al.* AFM tip characterization by Kelvin probe force microscopy. *New J. Phys.* **12**, 093024 (2010).
2. Moriarty, P. & Gauthier, S. *Imaging and Manipulation of Adsorbates Using Dynamic Force Microscopy: Proceedings from the AtMol Conference Series, Nottingham, UK, April 16-17, 2013.* (Springer, 2015).
3. Neff, J. L. & Rahe, P. Insights into Kelvin probe force microscopy data of insulator-supported molecules. *Phys. Rev. B* **91**, 085424 (2015).
4. Mélin, T., Diesinger, H., Deresmes, D. & Stiévenard, D. Electric force microscopy of individually charged nanoparticles on conductors: An analytical model for quantitative charge imaging. *Phys. Rev. B* **69**, 035321 (2004).
5. Baytekin, H. T. *et al.* The Mosaic of Surface Charge in Contact Electrification. *Science* **333**, 308–312 (2011).
6. Ortuño, M. *et al.* Conducting polymers as electron glasses: surface charge domains and slow relaxation. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
7. Palleau, E., Ressier, L., Borowik, Ł. & Mélin, T. Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy. *Nanotechnology* **21**, 225706 (2010).
8. Valdrè, G. *et al.* Controlled positive and negative surface charge injection and erasure in a GaAs/AlGaAs based microdevice by scanning probe microscopy. *Nanotechnology* **19**, 045304 (2008).
9. Makasheva, K. *et al.* Dielectric charging by AFM in tip-to-sample space mode: overview and challenges in revealing the appropriate mechanisms. *Nanotechnology* **26**, 295704 (2015).

10. Hynninen, T., Foster, A. S. & Barth, C. Polarized Tips or Surfaces: Consequences in Kelvin Probe Force Microscopy. *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **9**, 6–14 (2011).
11. Riedel, C., Alegría, A., Arinero, R., Colmenero, J. & Sáenz, J. J. Contrast inversion in electrostatic force microscopy imaging of trapped charges: tip–sample distance and dielectric constant dependence. *Nanotechnology* **22**, 345702 (2011).
12. Hudlet, S., Saint Jean, M., Guthmann, C. & Berger, J. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J. B* **2**, 5–10 (1998).
13. Belaidi, S., Girard, P. & Leveque, G. Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytic expressions. *J. Appl. Phys.* **81**, 1023–1030 (1997).
14. Colchero, J., Gil, A. & Baró, A. M. Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy. *Phys. Rev. B* **64**, 245403 (2001).
15. Sacha, G. M., Sahagún, E. & Sáenz, J. J. A method for calculating capacitances and electrostatic forces in atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.* **101**, 024310 (2007).
16. Gramse, G., Gomila, G. & Fumagalli, L. Quantifying the dielectric constant of thick insulators by electrostatic force microscopy: effects of the microscopic parts of the probe. *Nanotechnology* **23**, 205703 (2012).
17. Fumagalli, L., Ferrari, G., Sampietro, M. & Gomila, G. Dielectric-constant measurement of thin insulating films at low frequency by nanoscale capacitance microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 243110 (2007).

18. Labardi, M. *et al.* Extended model for the interaction of dielectric thin films with an electrostatic force microscope probe. *J. Appl. Phys.* **118**, 224104 (2015).
19. *Kelvin Probe Force Microscopy*. **48**, (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
20. Melitz, W., Shen, J., Kummel, A. C. & Lee, S. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 1–27 (2011).
21. Jackson, J. D. *Classical electrodynamics*. (Wiley, 1975).
22. Sadeghi, A. *et al.* Multiscale approach for simulations of Kelvin probe force microscopy with atomic resolution. *Phys. Rev. B* **86**, 075407 (2012).
23. Kantorovich, L. N., Foster, A. S., Shluger, A. L. & Stoneham, A. M. Role of image forces in non-contact scanning force microscope images of ionic surfaces. *Surf. Sci.* **445**, 283–299 (2000).
24. Sadewasser, S. & Barth, C. in *Characterization of Materials* (ed. Kaufmann, E. N.) (John Wiley & Sons, Inc., 2012).

**Capítulo 4. Carga y
descarga de Al granular a
escala mesoscópica**

4.1. Introducción.

4.1.1. Sistemas desordenados

En un cristal ordenado los estados electrónicos están condicionados por las simetrías de la red cristalina y toman la forma de funciones de Bloch periódicas, que se extienden por todo el material. En este esquema, un material es aislante o conductor dependiendo de si el nivel de Fermi (E_F) cae entre bandas o dentro de la banda de conducción. La conductividad en un metal se ve dificultada por la presencia de impurezas y por fonones que determinan la resistividad y su dependencia con la temperatura (T). En un aislante, la conductividad a una T finita se alcanza por activación térmica a la banda de conducción:

$$\sigma \propto e^{-\frac{E_G}{2kT}} \quad (4.1)$$

Donde E_G es la energía del gap entre bandas, y k es la constante de Boltzmann. El estudio de los sistemas desordenados fue iniciado en los años 50 por Anderson y Mott,^{1,2} e hizo patente que el comportamiento de los electrones en los sólidos no cristalinos, en los que no existe simetría de traslación, puede diferir enormemente del comportamiento de los electrones en un cristal. En un sistema desordenado, cada sitio es distinto debido a un entorno diferente, lo que lleva a un electrón a poder tener preferencias por una localización frente a otras. Esta diferencia convierte al sólido desordenado en un sistema mucho más difícil de tratar teóricamente. Anderson y Mott recibieron el premio Nobel en 1977 por su papel decisivo en el comienzo de la investigación de los sistemas desordenados.

Una consecuencia del desorden, cuando éste es fuerte, es que las funciones de onda electrónicas están localizadas en el espacio (decaen exponencialmente) y se caracterizan por una longitud de localización, ξ (**Fig.4.1**). A temperatura cero, los electrones son inmóviles, y el material es un aislante, aunque el nivel de Fermi (E_F) caiga dentro de una densidad finita de estados. El material puede activar su conductividad mediante efecto túnel asistido por fonones (conductividad por saltos o "hopping") a una T finita (**Fig.4.2**). Por tanto, en estos materiales la presencia

de fonones aumenta la conductividad, a diferencia de lo que ocurre en sistemas con estados extendidos.³

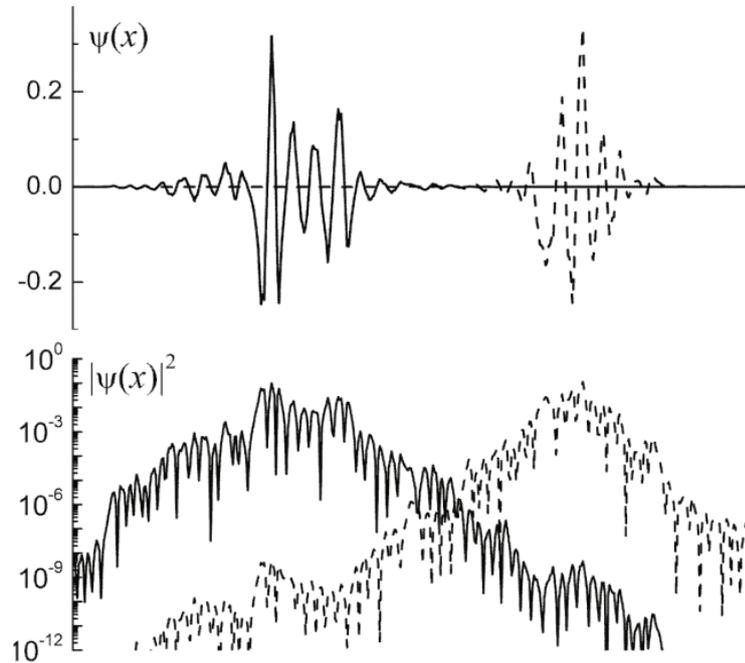


Fig.4.1. (Arriba) Gráfica de dos funciones de onda localizadas muy similares pero con diferente localización espacial. (Abajo) Módulo al cuadrado de las mismas funciones de onda en escala logarítmica.³

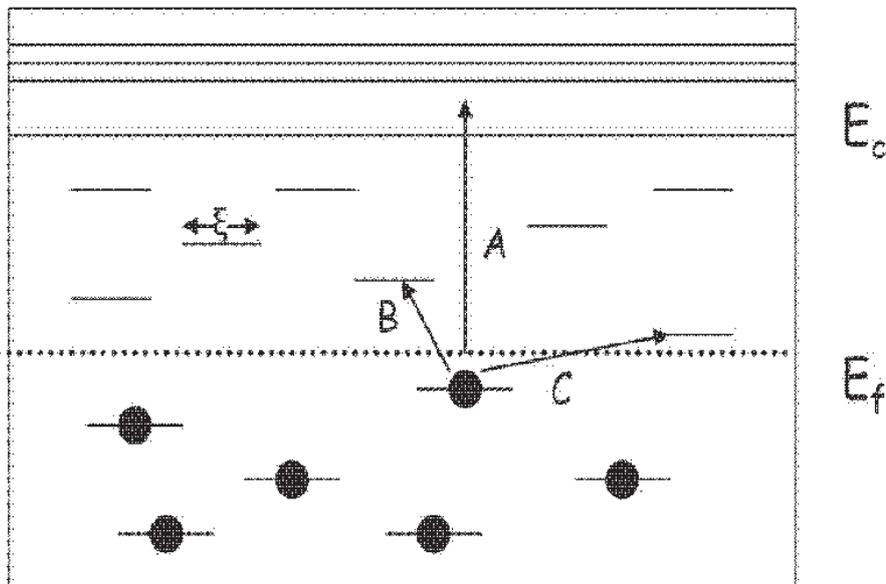


Fig.4.2. Descripción esquemática de los estados localizados con función del espacio y de la energía. Hay 3 procesos de hopping posibles. (A) A altas energías el proceso dominante es la excitación a los estados extendidos. (B) A menor T un electrón salta a un sitio vacante próximo. (C) A T aún más bajas, el electrón salta a un sitio distante de menor energía.

Los vidrios son sistemas desordenados. Un vidrio es un sistema que no alcanza el equilibrio termodinámico durante un tiempo experimental razonable, por lo que los métodos de la Mecánica Estadística no pueden aplicarse a estos sistemas. El primer vidrio conocido es el vidrio común de ventana. Estos vidrios se caracterizan porque alcanzan el estado cristalino de forma extremadamente lenta. Muchos sistemas que muestran comportamiento parecido al del vidrio de ventana han sido denominados también vidrios, como los vidrios de espín, estructurales, poliméricos, de vórtices y de electrones (*electron glass*). La dinámica de los vidrios se caracteriza por la presencia de un gran número de escalas de tiempo, por una variada fenomenología con efectos de tendencia lenta hacia el equilibrio, por la presencia de histéresis de envejecimiento (*aging*, la dinámica del sistema depende de su historia), y por efectos de memoria entre otros. El amplio rango de escalas de tiempo implicadas, hace que sean sistemas cuya simulación numérica es compleja.³

El modelo de *electron glass* se desarrolló en los años 60 para semiconductores ligeramente dopados. Una característica común del *electron glass* es la presencia de estados localizados causados por algún tipo de desorden en el sistema, y por las intensas interacciones de largo alcance de Coulomb entre las partículas cargadas. Las interacciones son muy importantes en los sistemas con localización, ya que la baja movilidad de las cargas lleva a una drástica reducción del apantallamiento. Asimismo, un concepto importante en *electron glass* es el de frustración o incapacidad para minimizar la energía de todas las interacciones, que lleva a una velocidad de relajación muy lenta a temperaturas bajas y a la falta de ergodicidad.³ Las energías de interacción de Coulomb suelen ser del orden de la banda de energía del potencial debido al desorden. Una consecuencia de esto es la el drástico cambio en la densidad de estados de una partícula. Cerca de E_F la densidad de estados se reduce enormemente,^{4,5} llegando desaparecer en el nivel de Fermi (gap de Coulomb).

Desde su origen, el modelo de *electron glass* ha sido ampliamente aplicado a la mayoría de los sistemas donde hay localización de las funciones de onda electrónicas debida al desorden, y donde hay indicios de existencia de gap de Coulomb. Hay

numerosos materiales que pueden describirse como *electron glasses*, como semiconductores ligeramente dopados,⁶⁻⁸ semiconductores amorfos,⁹⁻¹² metales desordenados,¹³⁻¹⁵ metales granulares,¹⁶⁻¹⁹ o polímeros conductores,²⁰ entre otros. Asimismo se han encontrado evidencias de la existencia de gap de Coulomb en 2D en dispositivos MOSFET de Si y en heteroestructuras de Arsénico de Galio.²¹⁻²³ Una cuestión importante es si las características de un *electron glass* pueden ser observadas de forma experimental en sistemas reales. La primera observación de efectos vítreos en sistemas electrónicos fue en Au granular.²⁴ Se han encontrado relajaciones de la conductividad a baja temperatura en algunos sistemas aislantes desordenados como óxido de Indio con déficit de oxígeno,²⁵ en películas metálicas ultra delgadas,^{26,27} o en metales granulares.²⁸

4.1.2. Motivación y objetivos

Los metales granulares pertenecen a la categoría de sólidos desordenados y son sistemas formados por islas metálicas incrustadas en una matriz aislante. Presentan localización debida al confinamiento geométrico de los granos, y a la pequeña energía de transferencia (o energía de *hopping*) entre ellos. La conductividad entre granos viene determinada por *hopping*, mientras que dentro de un grano se considera infinita. La energía de *hopping* está determinada por la distancia entre granos, que depende del porcentaje de material ocupado por el metal. Cuando la parte metálica percola o la energía de *transferencia* es suficientemente grande, el sistema se comporta como un metal, mientras que si no hay percolación de los granos y la energía de *hopping* es pequeña, se comporta como un aislante. El interés de estos materiales se ha renovado recientemente debido a la relajación lenta de la conductividad observada, que podría ser un signo experimental de *electron glass*.

Si estos materiales, se someten a un enfriamiento a bajas temperaturas, un cambio en el voltaje de puerta (*gate*), produce un aumento repentino en la conductividad, que va seguido de un lento descenso (aproximadamente logarítmico) de ésta con el tiempo.^{18,26,29,30} Además, se observan efectos de memoria y

envejecimiento "*aging*" en estos experimentos.³¹ Estos efectos que son típicos en vidrios, se han interpretado de diversas formas, pero hay una tendencia creciente a explicarlos en términos de *electron glass*.^{3,28,32,33} Además de a bajas temperaturas, estos efectos se han observado recientemente a temperatura ambiente en películas discontinuas de Au,³⁴ en películas de NbSi amorfo,³⁵ y en películas de Al granular (Delahaye et al. (en preparación)).

La primera cuestión que hay que resolver en este problema es el mecanismo de inyección de carga en un aislante fuertemente desordenado. Se trata de una cuestión general interesante y raramente abordada. Los trabajos de Adkins y colaboradores^{24,36} han estudiado en profundidad este fenómeno, encontrando evidencias de la naturaleza percolativa de los procesos de transporte y de carga. Tanto en películas metálicas discontinuas como en muchos otros sistemas muy aislantes, los modelos de conducción asumen una distribución exponencial del ritmo de *hopping*,³ que implica propiedades de transporte macroscópicas observadas como el *hopping* de rango variable (*variable range hopping*)^{37,38}, del que no hay evidencias microscópicas hasta la fecha. Las medidas de efecto campo han resultado ser una poderosa técnica para estudiar las relajaciones lentas observadas en estos materiales. Cuando los aislantes desordenados se usan como canal (débilmente) conductor de un dispositivo MOSFET, un cambio en *gate* puede usarse para inyectar o retirar electrones, empujando al sistema electrónico fuera del equilibrio.²⁸

El objetivo de este capítulo es utilizar el SKPM para estudiar la evolución temporal y la dependencia espacial del potencial superficial de películas delgadas de Al granular de alta resistividad, cuando se aplican cambios en el *gate* (V_G). El empleo de SKPM para estudiar estos sistemas presenta dos ventajas frente a las medidas de conductividad clásica realizadas habitualmente. Por un lado permite estudiar los efectos mesoscópicos implicados en las relajaciones de la conductividad, que han sido observados en óxido de In¹⁰ y en películas de Al granular,¹⁹ y que no están completamente claros. Por otro lado, permite estudiar muestras con resistencias mayores, lo que es muy interesante ya que cuanto mayor sea la

resistencia en un experimento de *electron glass*, mayor será la relajación de la conductividad (en porcentaje de conductancia). La ventaja de las muestras de Al granular frente a otros tipos de sistemas desordenados, es su estabilidad, y el hecho de que su conductividad puede controlarse de forma muy precisa variando las condiciones de crecimiento.¹⁸

4.2. Método experimental

4.2.1. Preparación de muestras de Al granular

Las muestras de Al granular están formadas por pequeñas islas metálicas de Al, separadas por barreras aislantes de Al_2O_3 . Las muestras han sido fabricadas por el Dr. Grenet y el Dr. Delahaye en el Institut Néel perteneciente al CNRS y la Universidad Joseph Fourier de Grenoble (Francia). La técnica empleada para su fabricación es la evaporación por haz de electrones (*e-beam evaporation*) de Al puro bajo una presión parcial de oxígeno controlada (P_{O_2}). La técnica de *e-beam evaporation* permite depositar películas metálicas de grosor controlado por medio de la evaporación del metal en condiciones de alto vacío $\sim 10^{-3} - 10^{-7} \text{ mbar}$. El metal se evapora por el calentamiento producido por el bombardeo con un haz de electrones. El haz se genera en un cañón de electrones, se acelera mediante una diferencia de potencial elevada ($\sim kV$), y se focaliza en una zona muy reducida del material para producir la evaporación.

El carácter aislante o metálico de la película que se obtiene con esta técnica, viene determinado por el ritmo de la razón $P_{\text{O}_2}/(\text{Al evaporado})$. Las muestras estudiadas en esta tesis se prepararon a un ritmo de evaporación de Al de 1.8 \AA/s , y una $P_{\text{O}_2} \cong 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ y se obtuvieron películas con un grosor de 10nm. En estas condiciones, las películas resultantes presentan una conductividad extremadamente pequeña a T ambiente, que no es medible con técnicas macroscópicas, con lo que sólo se puede afirmar que su resistencia $R > 100G\Omega/\text{cm}^2$. La evaporación del Al en buenas condiciones de vacío produce grandes granos de Al. La evaporación a una

P_{O_2} dada produce granos de Al de menor tamaño, cuyo crecimiento se detiene por la formación de una capa de óxido en su superficie, sobre el que tiene lugar el crecimiento de islas secundarias. Las muestras de Al granular utilizadas para las medidas de esta tesis se componen de granos de Al cristalino de unos pocos nm de tamaño, dispersos en una matriz amorfa de alúmina (Al_2O_3), como se sabe por estudios previos de RX y TEM.¹⁸

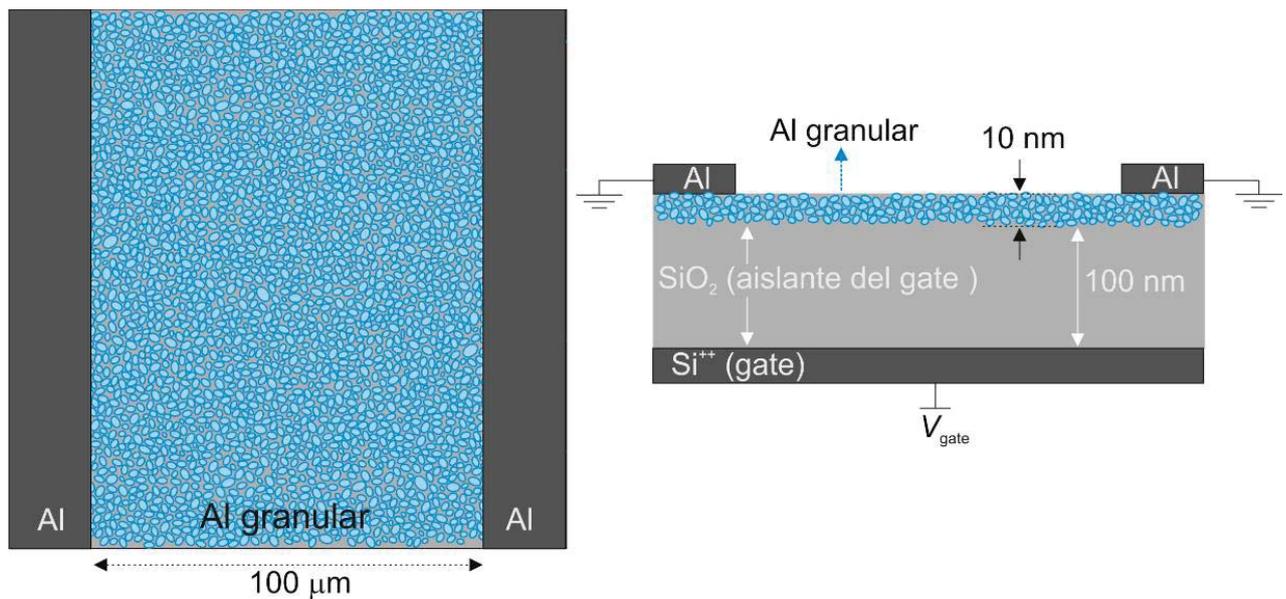


Fig.4.3. Esquema de una muestra vista de planta (Izq.) y de perfil (Der.) en el que se muestran los contactos de Al, el canal de Al granular, el *gate* y capa de óxido.

Las películas de Al granular se evaporan sobre obleas de Si fuertemente dopado, (Si^{++}) el *gate*, recubiertas con una capa de 100nm de SiO_2 crecido térmicamente (el aislante del *gate*). En un último paso, y sin abrir la cámara de evaporación, se evaporan sobre el canal de Al granular dos contactos de Al de 30nm de grosor, que llamaremos fuente o *source* (S) y drenador o *drain* (D). Los canales de Al granular obtenidos miden entre 30-100μm de largo. A lo largo de todo el proceso no se detectó ninguna fuga hacia el *gate* (<1pA). En la **Fig.4.3** puede verse un esquema de la arquitectura de las muestras medidas y en la **Fig.4.4** se muestra una fotografía de una oblea de Si^{++} con varias muestras de Al granular, montada y contactada sobre un portamuestras.

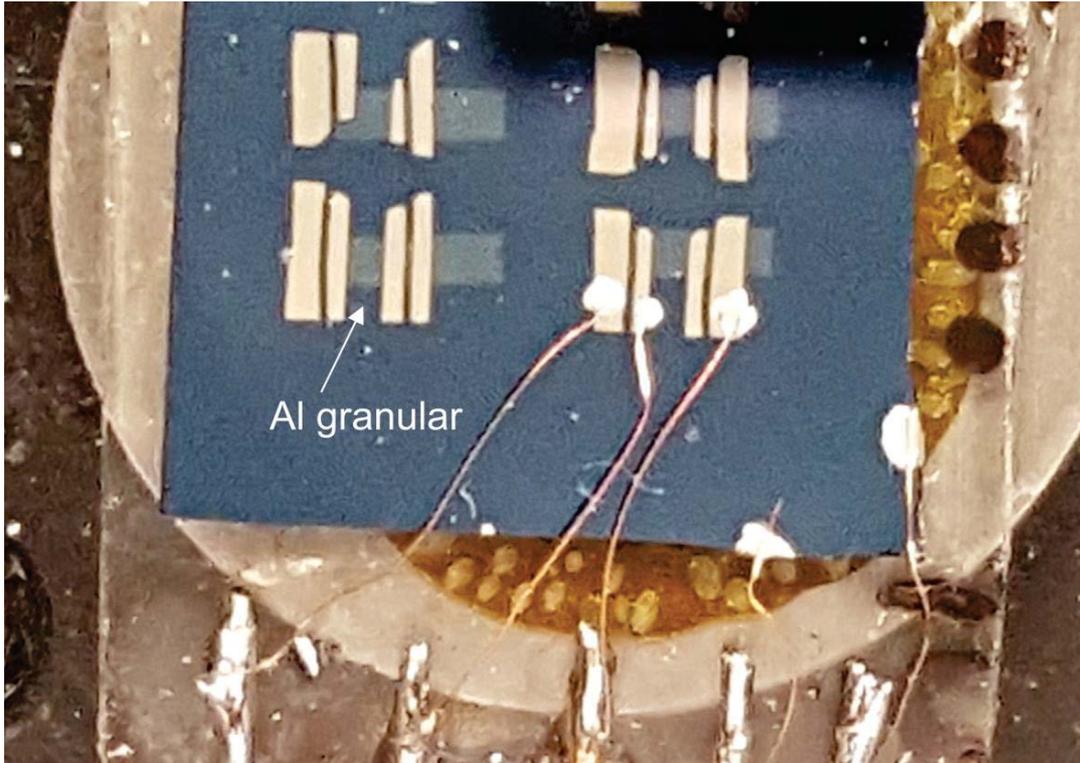


Fig.4.4. Fotografía de oblea de Si^{++} oxidado en superficie, sobre el que se han evaporado muestras de Al granular (franjas horizontales) y contactos eléctricos de Al (franjas verticales). Una de las muestras está conectada a los cables del portamuestras de vidrio, que son los que se conectan al SFM.

4.2.2. SFM y SKPM

Las medidas con SFM se han realizado en las mismas condiciones que las descritas en el capítulo anterior (FM-DSFM y FM-SKPM). Para caracterizar las muestras de Al granular de alta resistividad, en primer lugar registramos imágenes de topografía y SKPM a lo largo del canal de Al granular, y en los bordes de ambos contactos de Al. La **Fig.4.5(a)** muestra una fotografía de la cabeza del microscopio sobre una muestra de Al granular con la punta situada en la zona central del canal de Al granular. En la **Fig.4.5(b)** y **Fig.4.5(c)** se muestra un montaje panorámico de 3 imágenes ($50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) registradas de forma consecutiva y en idénticas condiciones (imágenes de topografía y Kelvin, respectivamente). Las imágenes se han adquirido con ambos contactos puestos a tierra ($V_S = V_D = 0V$), y tras haber

mantenido $V_G = 0V$ durante 3 días para poder asumir que la muestra se encontraba en equilibrio. En la imagen de topografía (**Fig.4.5(b)**), los contactos eléctricos pueden reconocerse como las regiones más altas, que se observan en los extremos izquierdo y derecho. La región entre contactos (a una altura menor) corresponde al canal de Al granular. En la imagen de SKPM (**Fig.4.5(c)**), el contraste entre contactos y Al granular nos indica que tienen un potencial superficial distinto, debido a sus diferentes funciones de trabajo.

Hay que resaltar que los contactos eléctricos no coinciden al comparar las imágenes de topografía y de SKPM. De hecho, el canal de Al granular en la imagen de SKPM (la región central brillante en la **Fig.4.5(c)**), es significativamente más estrecho que el medido en la imagen de topografía (región central oscura en **Fig.4.5(b)**). La resolución en el modo FM-SKPM es del orden de 20-50nm,³⁹ y por tanto, mucho mayor que la discrepancia entre las imágenes de topografía y SKPM ($\sim 10\mu m$). Por lo tanto, asumimos que esta discrepancia es debida al efecto de sombra de la máscara empleada para la evaporación de los contactos de Al. Si la máscara no está suficientemente pegada a la muestra en el momento de la evaporación, algo de Al puede entrar a la zona entre contactos, y quedar depositado como una capa mucho más fina en el borde del contacto, que aumenta la conductividad de los granos próximos al contacto, pero que no se detecta en topografía por tener una altura inferior a la resolución de la imagen. En lo sucesivo, asumiremos que el límite físico entre los contactos de Al y la muestra de Al granular es el detectado en la imagen de SKPM.

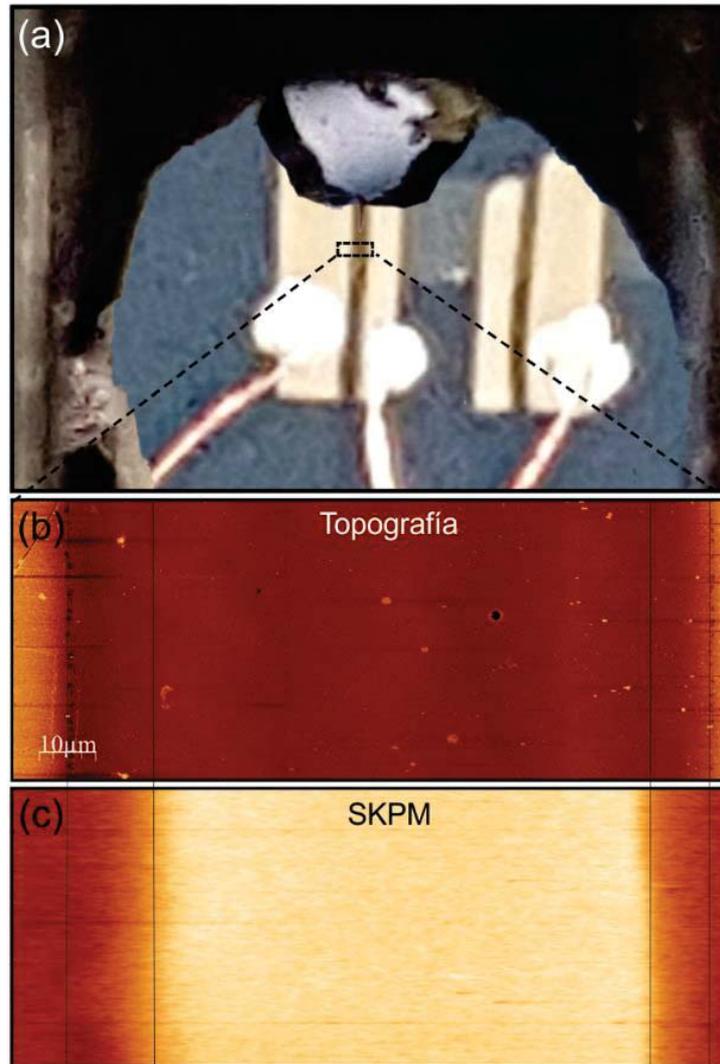


Fig.4.5. (a) Fotografía de la punta del microscopio posicionada sobre un canal de Al granular (b) y (c) Montaje panorámico de imágenes tomadas con SFM del canal de Al granular y de los contactos de Al en los extremos laterales (b) Topografía ($\Delta z = 35\text{nm}$) (c) SKPM ($\Delta z = 400\text{mV}$).

En la **Fig.4.6** se muestra una imagen de topografía registrada en un canal de Al granular y en uno de los contactos metálicos, en la que se caracteriza la altura del contacto $40\pm 10\text{nm}$.

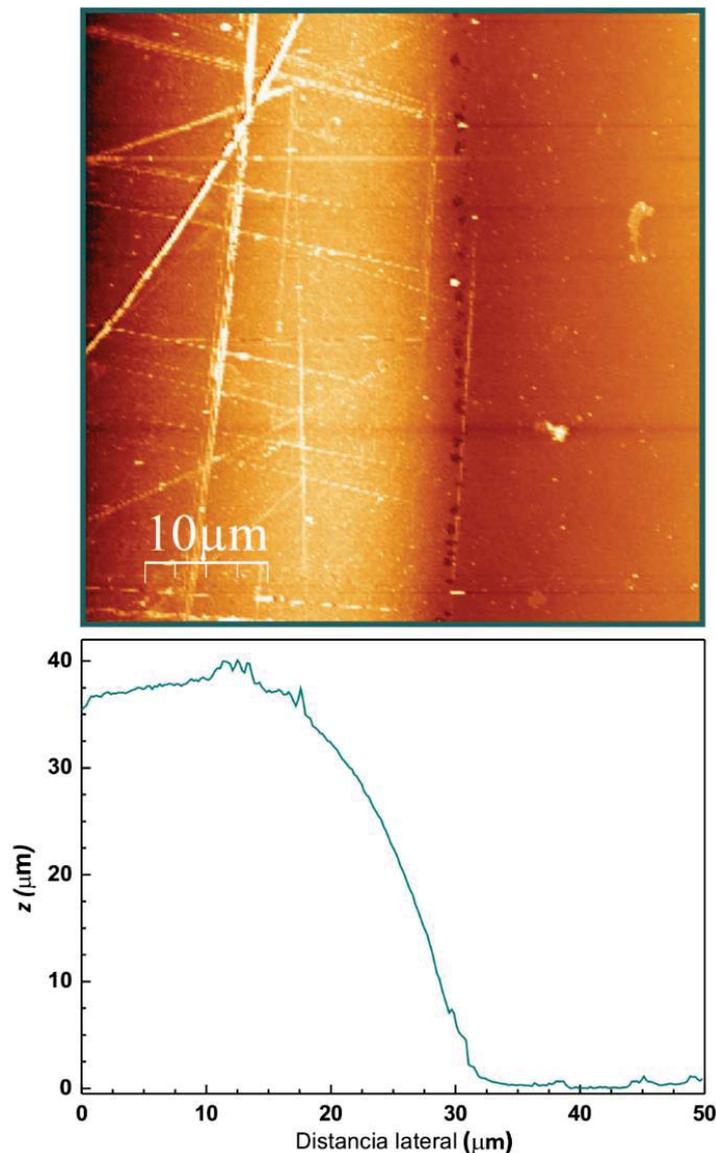


Fig.4.6. (Arriba) Imagen de topografía ($50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$, $\Delta z = 50\text{nm}$) registrada en uno de los contactos metálicos. **(Abajo)** Perfil de altura promedio de la imagen de topografía.

Asimismo, realizamos diversas pruebas en las muestras de Al granular para comprobar que todo el circuito funciona correctamente. Para esto, aplicamos brevemente distintos voltajes tanto al *gate* como a los contactos, y medimos en SKPM la respuesta de la muestra. En la **Fig.4.7** se muestra una de las pruebas realizadas en uno de los contactos de Al (S), aplicando de forma sucesiva distintos voltajes al *gate* (V_G) y al contacto (V_S), y monitorizando la respuesta en las imágenes de SKPM. Antes de aplicar ningún voltaje y en condiciones de equilibrio, los valores de V_{SKPM} en el contacto y en el canal de Al granular son de 1.3V y 1.45V,

respectivamente. Al aplicar un voltaje en el *gate*, la zona de Al granular incrementa su V_{SKPM} hasta el valor de V_G aplicado, y muestra un comportamiento de material de elevada resistividad, aunque con ciertas peculiaridades en las que se profundizará en los siguientes apartados. El contacto metálico permanece en su valor de V_{SKPM} , y las pruebas confirman que el circuito funciona correctamente. Si la muestra de Al granular fuese conductora, el comportamiento metálico sería apantallar el V_G y no se registraría cambio en el V_{SKPM} medido en el canal de Al granular al aplicar un V_G , tal como sucede en el contacto. Si además se aplica voltaje al contacto (V_S), éste incrementa su valor de V_{SKPM} en la cantidad suministrada (**Fig.4.7**).

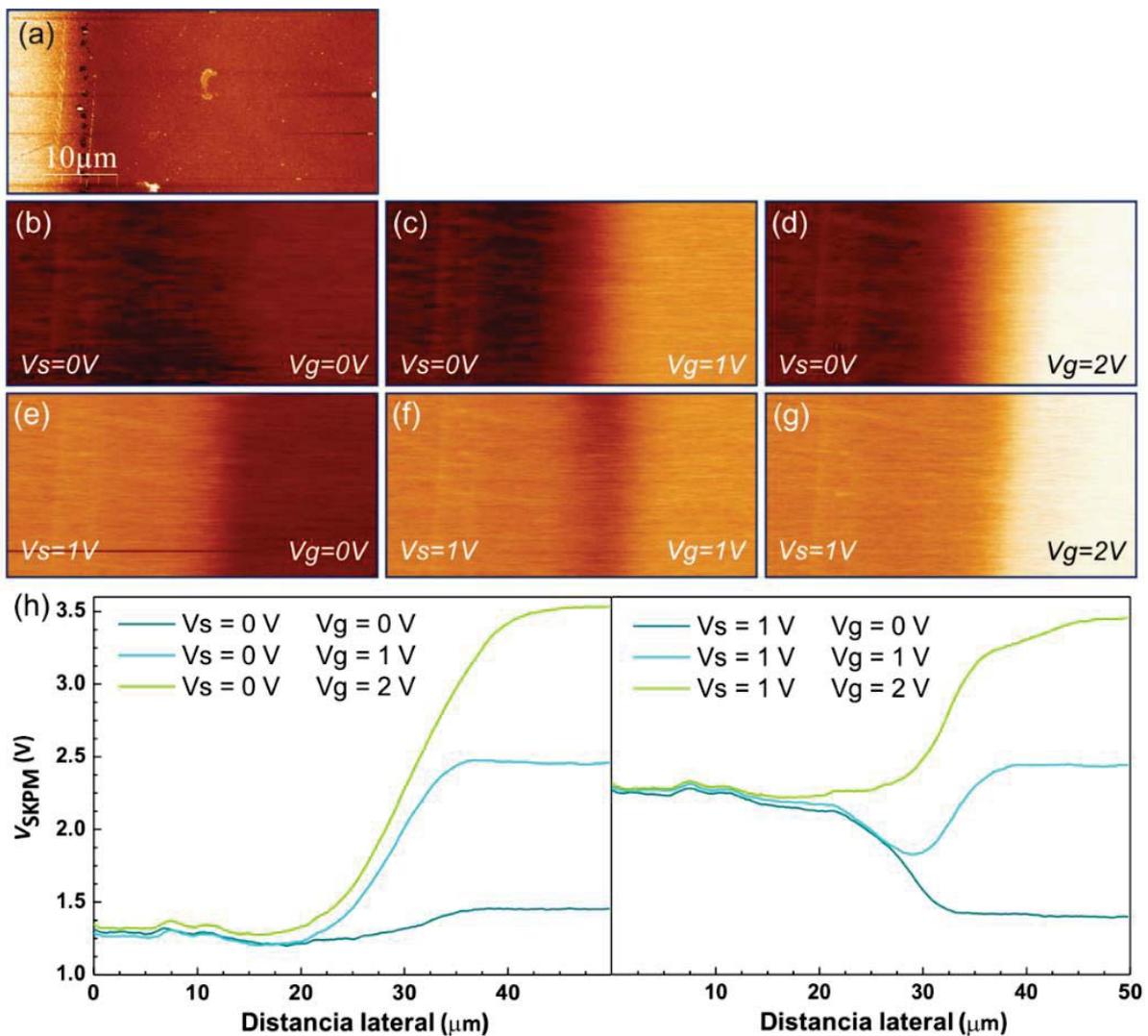


Fig.4.7. (a) Imagen de topografía ($\Delta z = 35\text{nm}$) de Al granular en el borde de un contacto. (b)-(g) Imágenes de SKPM ($\Delta z = 3.7\text{V}$) de la misma zona variando V_S y V_G . (h) Perfiles de V_{SKPM} extraídos de (b), (c), (d), (e), (f) y (g).

Tras realizar las medidas preliminares de evaluación y caracterización de la muestra, observamos que el comportamiento en SKPM es uniforme en el eje y , y que no hay variaciones significativas del V_{SKPM} al escanear la muestra en dirección vertical. En consecuencia, para mejorar la resolución temporal y minimizar artificios de acople de la señal topográfica, los experimentos de carga y de descarga se han realizado barriendo en una sola línea. Es decir, se detiene el escaneo en el eje y y se mide la evolución del potencial V_{SKPM} a lo largo de una misma línea o perfil de la muestra. Esto implica que en las imágenes de SKPM, el eje horizontal es la posición a lo largo de la línea barrida, mientras que el eje vertical es el tiempo.

4.3. Resultados experimentales

4.3.1. Experimentos de carga

4.3.1.1. Óxido de Si

Los experimentos de carga se han llevado a cabo no sólo en las muestras de Al granular, sino también en la zona de la capa aislante de SiO_2 , para poder contrastar los resultados y medir el comportamiento de un material a todos los efectos aislante como la capa de óxido. Los experimentos de carga en el óxido consisten en ubicar la punta del microscopio fuera del canal de Al granular, y de forma que en un extremo de la imagen se encuentre uno de los contactos de Al, y el resto de la imagen de línea ($50\mu\text{m}$) sea SiO_2 . El canal entre contactos tiene una longitud de unas $100\mu\text{m}$, y el tamaño lateral de imagen máximo que podemos registrar es de $50\mu\text{m}$. Por esto, no se pueden visualizar simultáneamente ambos contactos de Al en una sola imagen a la vez que se monitoriza la evolución del V_{SKPM} con los cambios en el V_G . En consecuencia, las imágenes se toman en el borde de uno de los contactos de Al, de forma que se visualiza el contacto en un extremo, y el SiO_2 en el resto de la imagen.

Las medidas de topografía y de SKPM se inician con ambos contactos y el *gate* a tierra ($V_S = V_D = V_G = 0V$), y en un instante que se considera el origen ($t = 0s$),

se aplica un potencial en el *gate* ($V_G = 3V$) y se registra la evolución del V_{SKPM} . En el caso del SiO_2 (**Fig.4.8**), el cambio en el V_G se detecta instantáneamente como una subida del valor del V_{SKPM} en la zona del SiO_2 , correspondiente a los 3V aplicados, y que no evoluciona con el tiempo. Al "apagar" el *gate* ($V_G = 0V$), el V_{SKPM} del óxido vuelve a su estado inicial instantáneamente. En los perfiles laterales de V_{SKPM} para varios tiempos representados en la **Fig.4.8(b)**, se observa que no hay evolución temporal apreciable de los valores del potencial medido en SKPM. Este comportamiento es el esperado en un dieléctrico, puesto que la carga no penetra desde los contactos eléctricos hacia el SiO_2 .

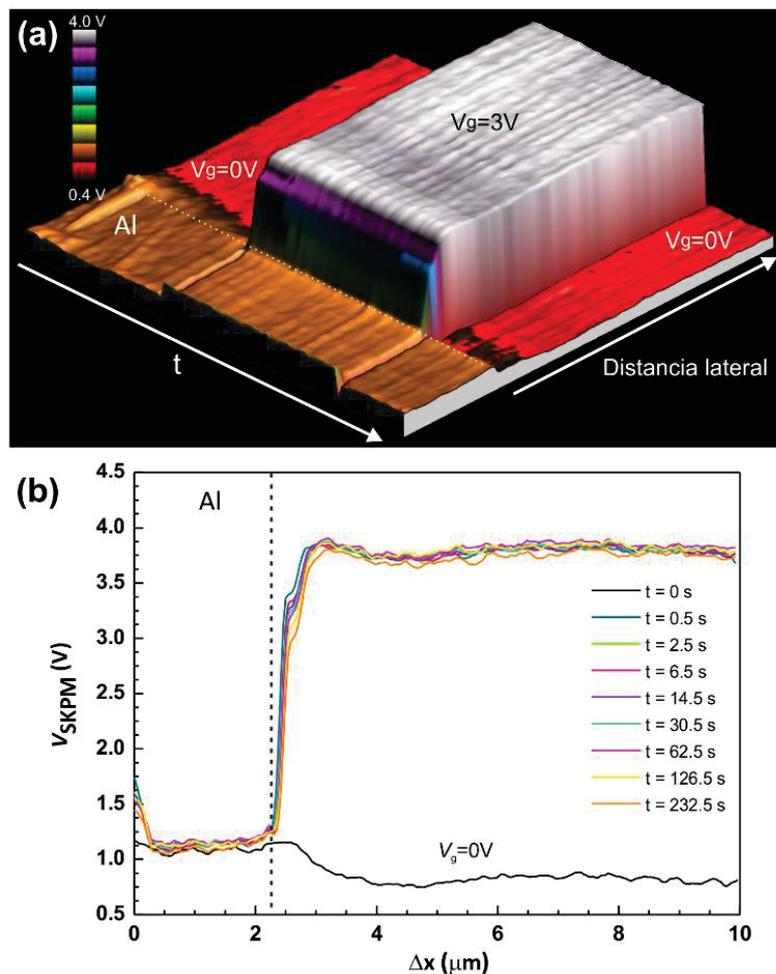


Fig.4.8. Evolución temporal de V_{SKPM} con los cambios en V_G (a) Imagen de SKPM en 3D de una región de SiO_2 cercana a uno de los contactos de Al (distancia lateral en el eje x y tiempo en el eje y). El V_{SKPM} se representa en una escala de color y en el eje z . La línea discontinua marca el límite del contacto de Al (S). (b) Perfiles de V_{SKPM} extraídos de la imagen de SKPM a diferentes tiempos. Se incluye el perfil a $V_G = 0V$ como referencia.

4.3.1.2. Al granular

Para estudiar los procesos de carga en las muestras de Al granular de alta resistividad, lo primero que hay que hacer es asegurarse de que el sistema está en equilibrio, para que no pueda influir ningún experimento previo en los resultados obtenidos. La muestra se dejó relajar durante 7 días con los contactos de Al y el *gate* a tierra ($V_S = V_D = V_G = 0V$). Pasado este tiempo, se inicia el experimento de carga registrando imágenes de topografía y de SKPM con ($V_S = V_D = V_G = 0V$). Se repite el mismo experimento que en SiO_2 y se aplica un $V_G = 3V$. En el caso del Al granular, se detecta una subida instantánea del valor del V_{SKPM} en la zona del Al granular correspondiente al cambio en el V_G aplicado, que evoluciona rápidamente en los primeros instantes en la zona de la interfase entre el borde del contacto y el Al granular, mientras que se mantiene constante en la zona del canal más alejada del contacto.

En la **Fig.4.9** se muestra un ejemplo de este comportamiento del V_{SKPM} en los primeros instantes, de una muestra de Al granular tanto al aplicar un V_G como al quitarlo. Como se puede observar, pasados los primeros instantes, la evolución se ralentiza y apenas hay evolución entre imágenes consecutivas (12.8min/imagen). Debido a esta evolución extremadamente lenta, se hace necesario tomar imágenes durante un tiempo suficientemente largo para poder detectar cambios en el V_{SKPM} .

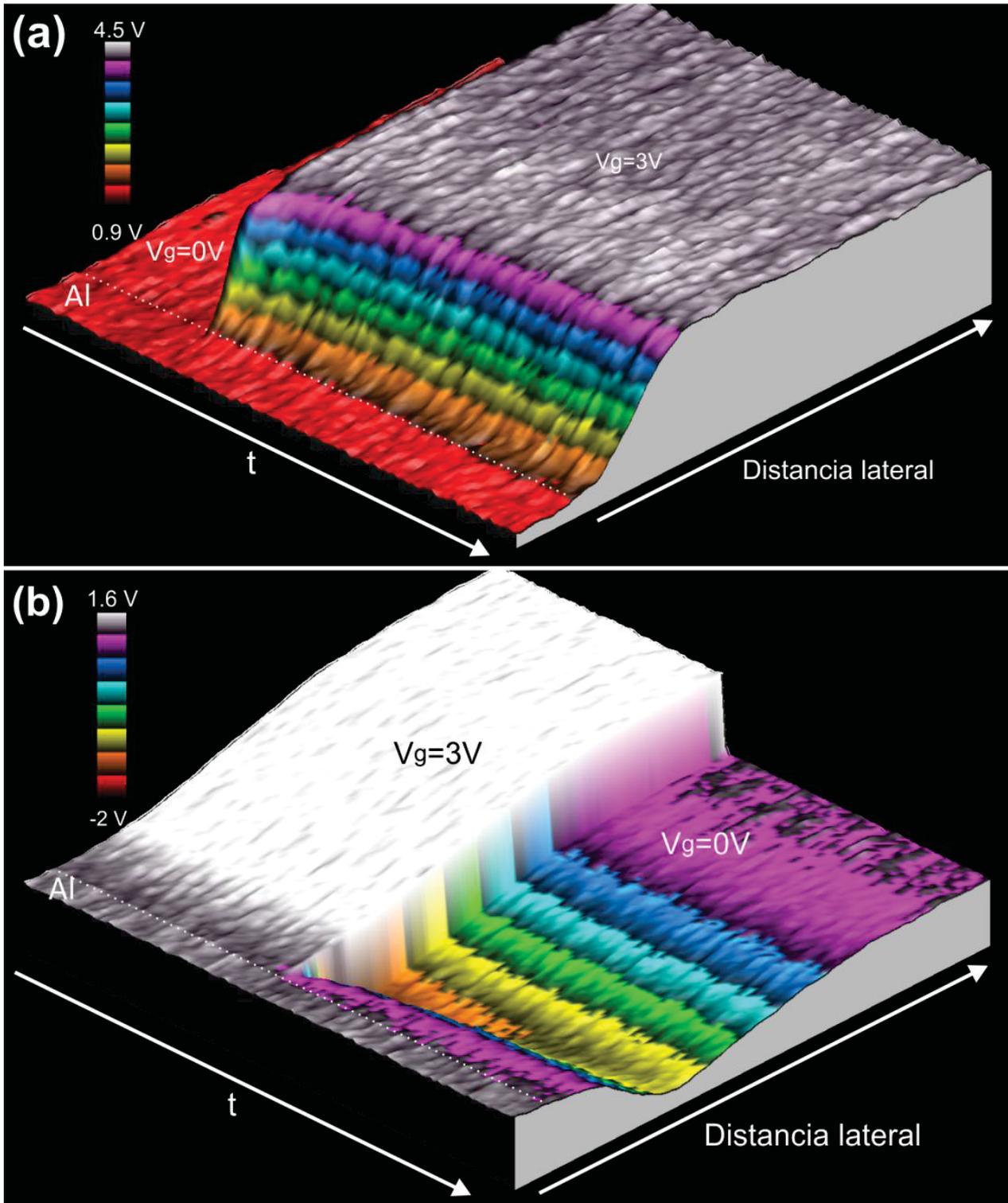


Fig.4.9. Imágenes de SKPM en 3D de una región de Al granular cercana a uno de los contactos (distancia lateral en el eje x y tiempo en el eje y). El V_{SKPM} se representa en una escala de color y en el eje z . La línea discontinua marca el límite del contacto de Al (S). (a) Evolución del V_{SKPM} al "encender" el *gate* ($V_G = 0 \rightarrow 3V$). (b) Evolución del V_{SKPM} al "apagar" el *gate* ($V_G = 3 \rightarrow 0V$).

En la **Fig.4.10** se muestra la evolución del V_{SKPM} de una muestra de Al granular al aplicar $V_G = 3V$ durante $t = 5h$ (23 imágenes consecutivas). Para visualizar de forma más clara y manejable los datos, hemos representado las imágenes del V_{SKPM} en escala logarítmica. Puede verse que cuando V_G cambia de $0V$ a $3V$, el V_{SKPM} del Al granular cambia instantáneamente la misma cantidad, mientras que el contacto metálico permanece inalterado. En un primer instante, al cambiar el V_G no hay ninguna corriente fluyendo hacia el canal de Al granular. En primera aproximación, la muestra puede considerarse dieléctrica en este instante. Conforme el tiempo evoluciona, hay entrada de carga desde los contactos hacia el Al granular para apantallar el V_G y alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

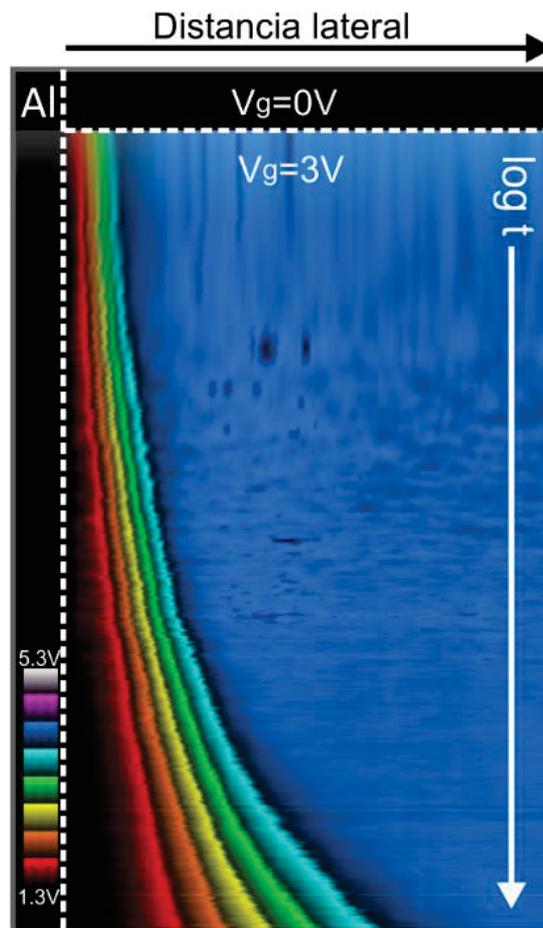


Fig.4.10. Imagen 2D de SKPM (en escala de color) de una región de Al granular cercana a uno de los contactos de Al (S). El eje x es la distancia lateral al contacto y el eje y representa el tiempo en escala logarítmica. La línea discontinua horizontal indica $t = 0s$ cuando V_G pasa de $0 \rightarrow 3V$. La línea discontinua vertical marca el límite del contacto.

Esta entrada de carga puede verse claramente en la **Fig.4.11(a)** donde se representan perfiles laterales del V_{SKPM} para varios tiempos. En diversos experimentos, se ha observado que este comportamiento es independiente del valor del V_G de aplicado. Hay que resaltar que mientras los intervalos de tiempo entre curvas sucesivas del V_{SKPM} crecen de forma aproximadamente exponencial, el cambio en la pendiente de las curvas es similar. Para cuantificar el comportamiento del V_{SKPM} , hemos ajustado la región central de cada curva a una línea recta (gráfica interior **Fig.4.11(b)**):

$$V_{SKPM} = a(x - x_0) \quad (4.2)$$

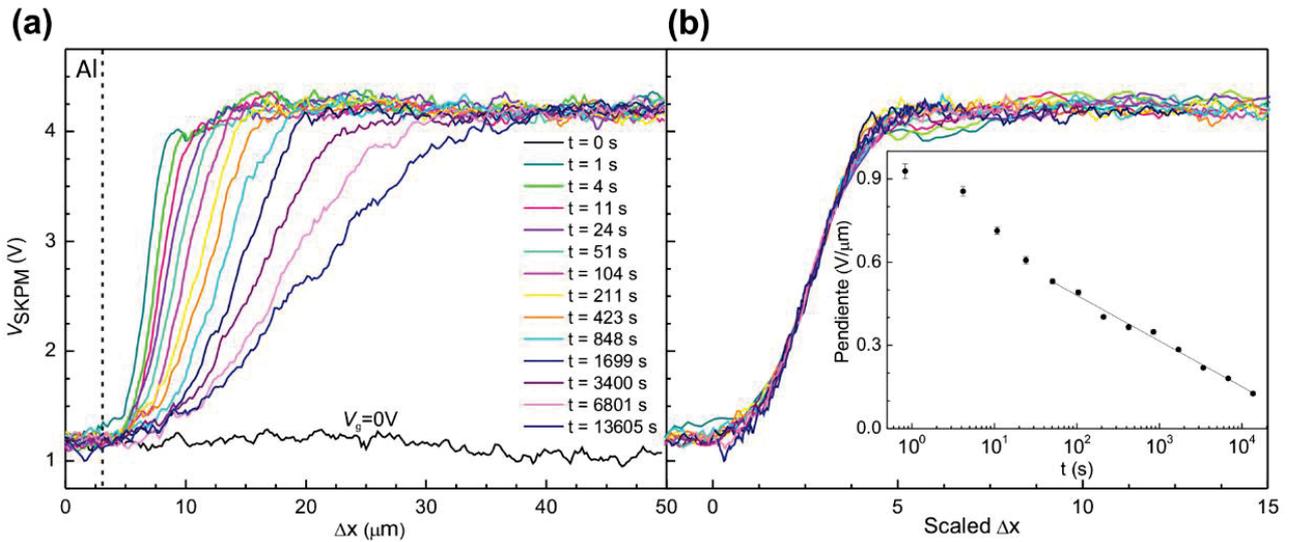


Fig.4.11. (a) Perfiles de V_{SKPM} extraídos de la imagen de SKPM (Fig.4.10) a diferentes tiempos. Se incluye el perfil a $V_G = 0V$ como referencia. (b) Perfiles representados en (a) pero en esta ocasión frente a la distancia lateral escalada. El gráfico interior representa la pendiente de los perfiles de V_{SKPM} frente al tiempo en escala logarítmica.

Si dibujamos las curvas en función de la variable escalada $\tilde{x} = (x + x_0)/a$ (**Fig.4.11(b)**), todas las curvas se solapan. La calidad del solapamiento y la simetría entre las dos colas de las curvas son remarcables, y estamos ante una función impar con respecto al valor central. En la gráfica interior de la **Fig.4.11(b)**, hemos representado las pendientes de los ajustes en escala semilogarítmica. La dependencia de las pendientes con el tiempo es aproximadamente logarítmica, por tanto, estamos observamos un fenómeno de carga extremadamente lento, que no

puede explicarse en el marco de un modelo estándar difusivo para baja conductividad. Por el contrario, esta dependencia indica la presencia de procesos de *hopping* con una distribución exponencial de resistencias.

4.3.2. Efectos de memoria

Además de monitorizar la excitación de las muestras con cambios en el V_G , también se ha medido la relajación hacia el equilibrio tras poner el *gate* a su valor original: $V_G = (3 \rightarrow 0V)$. Los experimentos de relajación se realizaron midiendo a continuación de los experimentos de carga, manteniendo el microscopio en la misma zona y sin dejar de medir. En la **Fig.4.12** se muestran los resultados del experimento de relajación para la muestra de Al granular de la **Fig.4.10**. La **Fig.4.12** muestra la imagen de SKPM, con la evolución del V_{SKPM} registrada, al "apagar" el *gate* y medir durante un $t = 11h$ (51 imágenes). Los valores del V_{SKPM} se representan en la misma escala de color que en el caso del experimento de carga (**Fig.4.10**). Una vez más se representa el tiempo en escala logarítmica para visualizar los cambios y todas las imágenes juntas.

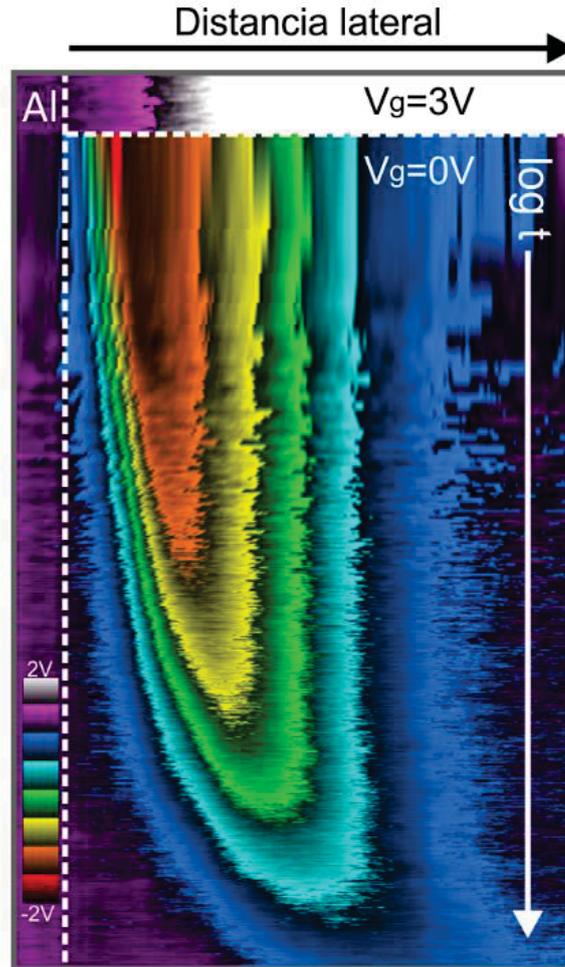


Fig.4.12. Imagen 2D de SKPM en una región de Al granular cercana a uno de los contactos de Al (S). El eje x es la distancia lateral al contacto y el eje y representa el tiempo en escala logarítmica. La línea discontinua horizontal indica $t=0$ s cuando V_G pasa de $3 \rightarrow 0$ V. La línea discontinua vertical marca el límite del contacto de Al.

Al igual que en el experimento de carga, extraemos de las imágenes de SKPM diversos perfiles del V_{SKPM} como función de la distancia lateral, para varios tiempos (**Fig.4.13(a)**). El espaciado de los intervalos temporales entre perfiles sucesivos aumenta de forma exponencial. El origen de tiempo se considera el instante en el que se cambia V_G de $3 \rightarrow 0$ V. De la misma forma que sucedía en los experimentos de excitación, las curvas con un espaciado de tiempos exponencial aparecen aproximadamente equidistantes unas de otras. Para cuantificar este hecho, obtenemos la pendiente del segmento recto de cada perfil antes de alcanzar el valor mínimo de V_{SKPM} . La representación de los valores de las pendientes obtenidas frente al tiempo en escala logarítmica se muestra en la **Fig.4.13(b)**. Los datos siguen

aproximadamente una línea recta, dentro del error experimental, y salvo cierta curvatura para tiempos grandes.

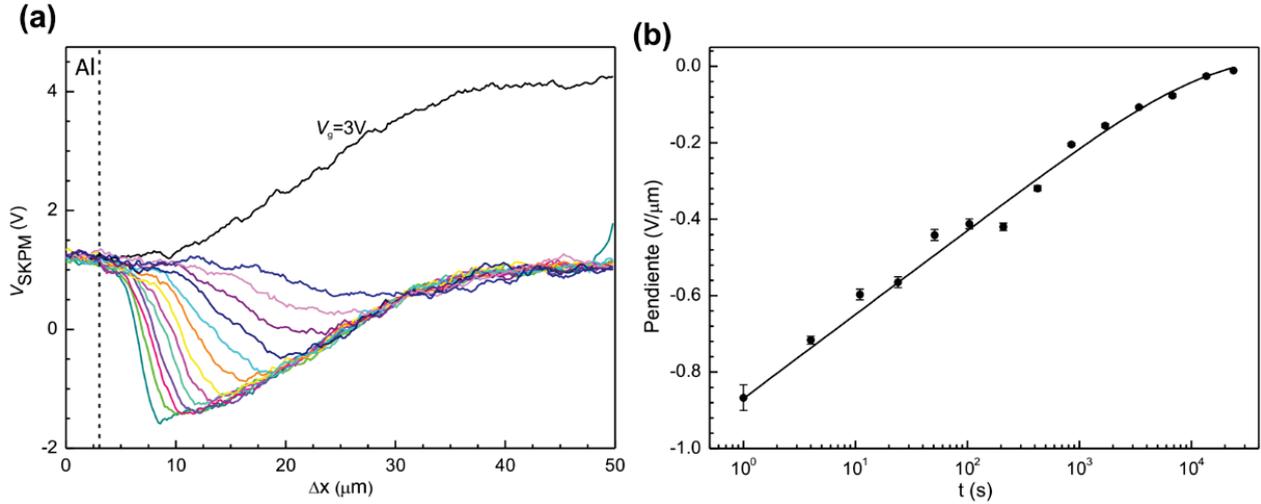


Fig.4.13. (a) Perfiles de V_{SKPM} extraídos de la imagen de SKPM (Fig.4.12) a diferentes tiempos. Se incluye el perfil a $V_G = 3V$ como referencia. (b) Pendiente de las regiones decrecientes de los perfiles de V_{SKPM} de (a) frente al tiempo en escala logarítmica. La curva continua es un ajuste a la ecuación (4.3).

La curva continua corresponde al comportamiento de relajación estándar observado en sistemas que presentan evolución temporal logarítmica:^{18,33}

$$x(t) = a \ln \left(1 + \frac{t_W}{t} \right) \quad (4.3)$$

Donde t_W es el tiempo de "espera", que es el intervalo de tiempo que V_G ha estado a cierto voltaje durante la fase de excitación ($t_W = 5h$, en nuestro caso).

4.4. Análisis teórico

Un modelo difusivo (o equivalentemente, un modelo con conductividad homogénea) es incapaz de explicar, ni siquiera cualitativamente, las principales características de estos resultados experimentales. El valor de la constante difusiva D establece la escala de tiempo, pero no pude obtener la amplia distribución de tiempos de relajación que implica un comportamiento cuasi logarítmico. Si se resuelve el problema difusivo en términos de modos caracterizados por un número

de ondas $k = (\pi n)/L$, donde n es un número entero y L es la distancia entre contactos. El tiempo característico de un modo es:³⁶

$$\tau_k = \frac{1}{k^2 D} \quad (4.4)$$

Que lleva a un factor de escala del tipo $f(x/\sqrt{t})$. Cada modo se va reduciendo de forma proporcional en todas las posiciones de forma exponencial con el tiempo. La forma de las curvas de potencial predicha con un modelo de este tipo (**Fig.4.16**) es muy diferente de la observada en los experimentos realizados en muestras de Al granular de alta resistividad relatados en el apartado anterior. En particular, resulta difícil explicar el valor casi constante del potencial en la zona central del canal alejada de los contactos metálicos, habiendo cambiado de forma significativa en posiciones cercanas.

4.4.1. Modelo

La dependencia logarítmica de las variables dinámicas (**Fig.4.11(b)**, por ejemplo) es indicativa de procesos con velocidades que dependen exponencialmente de variables aleatorias distribuidas suavemente. En base a esto y a la naturaleza altamente resistiva de las muestras medidas, estudiamos un modelo apropiado para procesos de *hopping* y abordable con simulaciones numéricas. El modelo se ha construido en dos dimensiones para mantenerlo lo más simple posible.

Hemos considerado un modelo de red basada en N sitios aleatorios distribuidos en una muestra cuadrada de tamaño $L \times L = N$. Los sitios se conectan mediante condensadores. Cada sitio corresponde a un grano metálico (o conjunto de granos), y cada condensador representa la capacidad que hay entre granos.⁴⁰ En la **Fig.4.14** se muestra un esquema de este modelo de red.

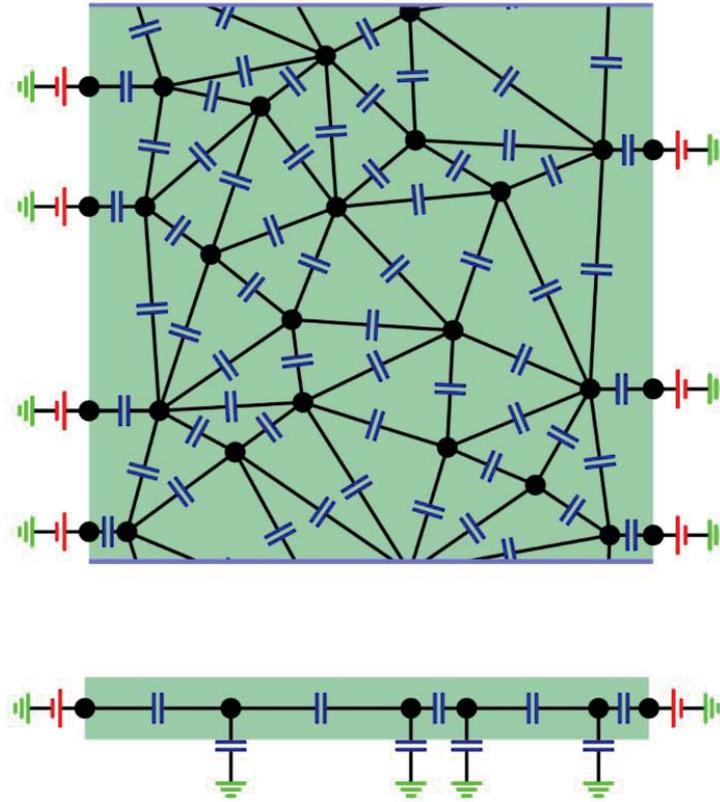


Fig.4.14. Esquema del modelo de red de condensadores empleado para simular el comportamiento de muestras de Al granular altamente resistivo. Las cargas pueden saltar entre los nodos, lo que equivale a tener resistencias entre ellos. Vista de planta (arriba) y de perfil (abajo).

Con la finalidad de llevar a cabo una simulación lo más cercana posible a nuestras condiciones experimentales, y al mismo tiempo, minimizar los efectos de tamaño finito, el modelo incorpora dos electrodos que se encuentran a un potencial V , situados en los extremos laterales. Además, se han aplicado condiciones de contorno periódicas en los extremos superior e inferior. Los sitios ubicados junto a los electrodos, se conectan a éstos mediante condensadores. Además, todos los sitios están conectados al *gate* con capacidades $C_0\varepsilon_0$, que tienen en cuenta las líneas de campo que salen del sistema y no acaban en ningún grano cercano. Las capacidades entre sitios C_{ij} toman valores aleatorios extraídos de la distribución:

$$C_{ij} = C_r\varepsilon_0 e^\eta, \quad \eta \in [-W/2, W/2] \quad (4.5)$$

Donde hemos tomado $C_r = 1$ (que establece nuestra unidad de energía) y $W = 2$. La elección de esta distribución en particular no es crucial, puesto que sólo introduce

una pequeña aleatoriedad en las capacidades y tiene la propiedad de que el valor promedio de la interacción entre sitios es independiente de W .⁴⁰

La carga Q_i en cada sitio sólo puede tomar valores enteros y está repartida entre las placas de los condensadores conectados a ese sitio. Cada condensador tiene cargas opuestas en sus dos placas:

$$Q_i = \sum_j q_{ij} \quad q_{ij} = -q_{ji} = \sum_j C_{ij}(V_j - V_i) \quad (4.6)$$

Donde V_i es el potencial en el sitio i y la suma sobre j corre para todos los sitios, los dos electrodos y el *gate*. La carga en los electrodos puede tomar cualquier valor fraccionario. Los sitios de este modelo pueden representar granos metálicos reales o efectivos, formados (posiblemente) por muchos granos con conducción de electrones por efecto túnel en regiones muy conectadas. Esto sólo renormaliza la escala de energía hacia valores menores y las escalas temporal y espacial hacia valores mayores. El escenario habitual es tener un conjunto de cargas y desear conocer el potencial en cada sitio, por lo que tenemos que invertir la matriz de capacidad:

$$A_{ij} = C_{ij} - \left(C_0 + \sum_k C_{ik} \right) \delta_{ij} \quad (4.7)$$

El potencial en los electrodos (V_{elect}) es conocido, y la carga es ($V_{\text{elect}} C_{\text{elect}}$), donde C_{elect} es la suma de todas las capacidades que conectan los electrodos con sitios de la muestra conectados a los electrodos. Conviene definir un vector de carga \mathbf{Q} de dimensión $N+2$ (consultar la referencia⁴⁰ para una explicación detallada del modelo):

$$\mathbf{Q} = (Q_1, \dots, Q_N, C_S V_S, C_D V_D) \quad (4.8)$$

Con esto, la energía total del sistema puede expresarse:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{Q} \mathbf{F} \mathbf{Q}^T \quad (4.9)$$

Donde $\mathbf{F} = \mathbf{A}^{-1}$ juega el papel de interacción efectiva entre cargas.

Dado un conjunto de cargas, podemos calcular la energía con la ecuación (4.9), y siguiendo un modelo de conductividad por *hopping* para sistemas localizados, podemos calcular las transiciones de carga unidad entre sitios con una probabilidad de *hopping* proporcional a:³

$$\Gamma_{ij} = e^{\left(-\frac{2r_{ij}}{\xi} - \frac{E_{ij}}{kT}\right)} \quad (4.10)$$

Donde r_{ij} es la distancia entre los sitios i y j ; ξ es la longitud de localización; E_{ij} es la diferencia de energía debida a la transición, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Consideramos $T=1$, una temperatura mayor que la energía de carga media de un sitio, pero menor que el voltaje aplicado. En estas condiciones, esperamos que el factor espacial en la ecuación (4.10) sea determinante. El factor de energía renormaliza la mayoría de los efectos de percolación producidos por el factor espacial, como se explicará más adelante.

4.4.2. Cálculos numéricos

Hemos llevado a cabo simulaciones Monte Carlo con el modelo de red descrito, (implementado en un programa de Fortran) cambiando sistemáticamente los parámetros para reproducir los resultados experimentales. El parámetro del modelo que se revela como clave es la longitud de localización (ξ). Si la longitud de localización es mayor que la separación típica entre sitios ($\xi > r_{ij}$), las velocidades de transición entre sitios son relativamente homogéneas y el mecanismo de conducción puede modelarse mediante difusión. Por el contrario, si ($\xi < r_{ij}$), los saltos de cargas entre sitios cercanos son mucho más probables que los saltos entre sitios distantes, la muestra es muy heterogénea y la conducción puede modelarse mediante la teoría de percolación.³ Como vamos a ver, la mayoría de las características experimentales observadas, pueden explicarse con los parámetros del modelo ajustados a un régimen percolativo.

Si la velocidad de transición entre dos sitios viene dada por la ecuación (4.10), y la longitud de localización verifica que $\xi \ll 1$, los saltos de electrones entre sitios cercanos son exponencialmente más probables que entre sitios distantes. Siguiendo la aproximación estándar de percolación en sistemas con *hopping*,³ consideramos que dos sitios están conectados cuando se producen, en promedio, varios saltos entre ellos. Así, a un tiempo t dado, una pareja de sitios está conectada si presenta una separación menor que:

$$r_{ij} \approx \xi \ln t \quad (4.11)$$

Mientras que las parejas con una separación mayor permanecen desconectadas. Como hemos comentado, hemos asumido que el factor espacial en el ritmo de *hopping*, ecuación (4.10), es el factor relevante en nuestras condiciones. Si los sitios se distribuyen de forma aleatoria (o las separaciones entre granos se distribuyen de forma aproximadamente uniforme), la dependencia exponencial del ritmo de *hopping* domina la conectividad de los enlaces entre sitios, y la proporción de enlaces conectados a un tiempo t dado será de la forma:

$$p(t) \approx \xi \ln \frac{t}{t_0} \quad (4.12)$$

Donde t_0 es una constante que asegura las condiciones iniciales correctas. La carga puede penetrar en la muestra a lo largo de las islas formadas por las parejas conectadas. Según la teoría de percolación, el tamaño típico $R(t)$ de estas islas crece con el tiempo según:³

$$R(t) \approx (p_c - p(t))^{-4/3} \quad (4.13)$$

Donde p_c es la probabilidad de percolación crítica para el modelo específico aquí considerado, en el que hay una isla conectada extendida, y $4/3$ es el exponente de la longitud de correlación universal para percolación en dos dimensiones.

Puesto que en las medidas de SKPM se ajustan los parámetros para minimizar tanto como sea posible las líneas de campo entre punta y muestra, el potencial de sitio del modelo está directamente relacionado con el potencial superficial V_{SKPM}

medido. Los resultados de una simulación numérica del proceso de carga se muestran en la **Fig.4.15**. El potencial promedio de sitio se ha representado en función de la distancia lateral al electrodo izquierdo para diversos tiempos separados exponencialmente y medidos desde el instante en el que se aplica un V_G . La longitud de localización es $\xi = 0.2$, por lo que la conducción está régimen percolativo.

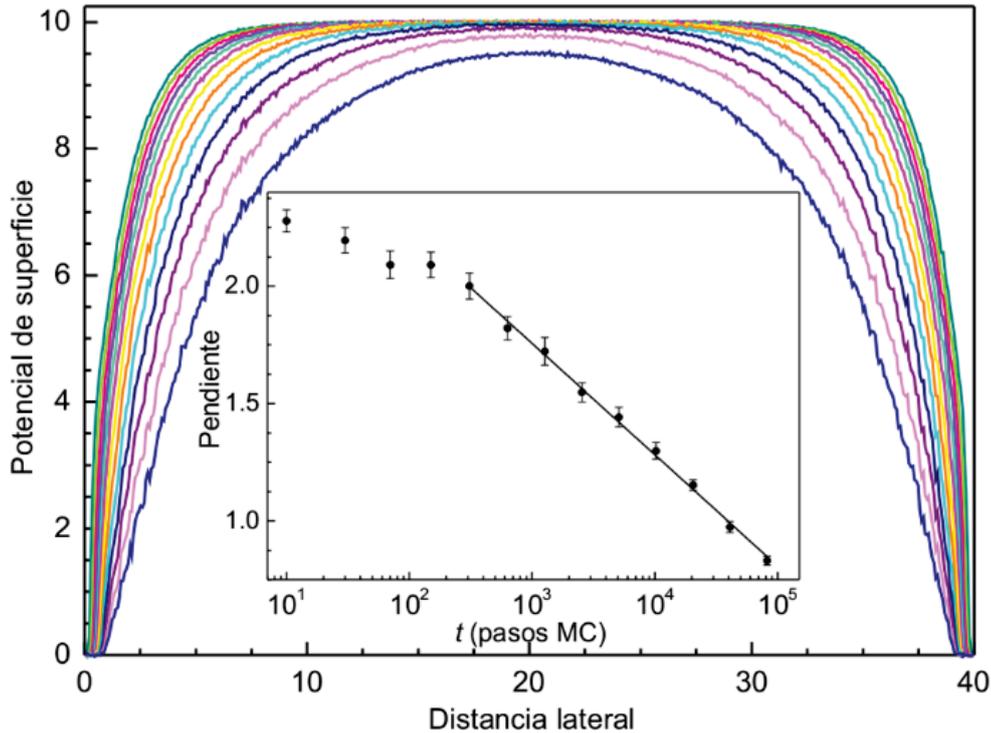


Fig.4.15. Potencial de sitio del modelo de red como función de la distancia al aplicar $V_G=10$ para varios tiempos separados exponencialmente. La longitud de localización es ($\xi=0.2$) y el régimen es percolativo. La gráfica interior representa la pendiente del potencial a una distancia dada frente al tiempo en escala logarítmica.

La forma global de las curvas generadas con la simulación es similar a la de las curvas experimentales, y lo que es más importante, la dependencia temporal de las pendientes de las curvas de potencial es aproximadamente logarítmica, de forma análoga a lo que sucede con los datos experimentales. En la **Fig.4.15** (gráfica interior) se muestra la gráfica de las pendientes del potencial de superficie frente al tiempo en escala logarítmica. Según el modelo, la distribución exponencial de los tiempos característicos se debe a la dependencia exponencial del ritmo de *hopping* con la distancia (y a la distribución aproximadamente uniforme de la distancia).

A T bajas, el factor de energía en el ritmo de *hopping* podría contribuir aún más al ensanchamiento de los tiempos implicados. Nuestros experimentos se han realizado a temperatura ambiente, por lo que no esperamos una contribución significativa del factor de energía al ritmo de *hopping*. El V_G de los resultados numéricos mostrados en la **Fig.4.15** se ha escogido con un valor de 10, para que la carga en cada grano sea claramente mayor que la unidad. En este caso, los resultados son independientes de V_G al igual que en los experimentos.

Variando los parámetros del modelo de red de condensadores, se puede reproducir el régimen difusivo, para verificar que el potencial de sitio obtenido no se corresponde con comportamiento observado experimentalmente. En la **Fig.4.16** se muestran los resultados para una simulación numérica con una longitud de localización $\xi = 2$, por lo que la conducción está régimen difusivo. Como puede verse en la **Fig.4.16**, la entrada de carga al aplicar el V_G produce un apantallamiento progresivo de éste desde los primeros instantes.

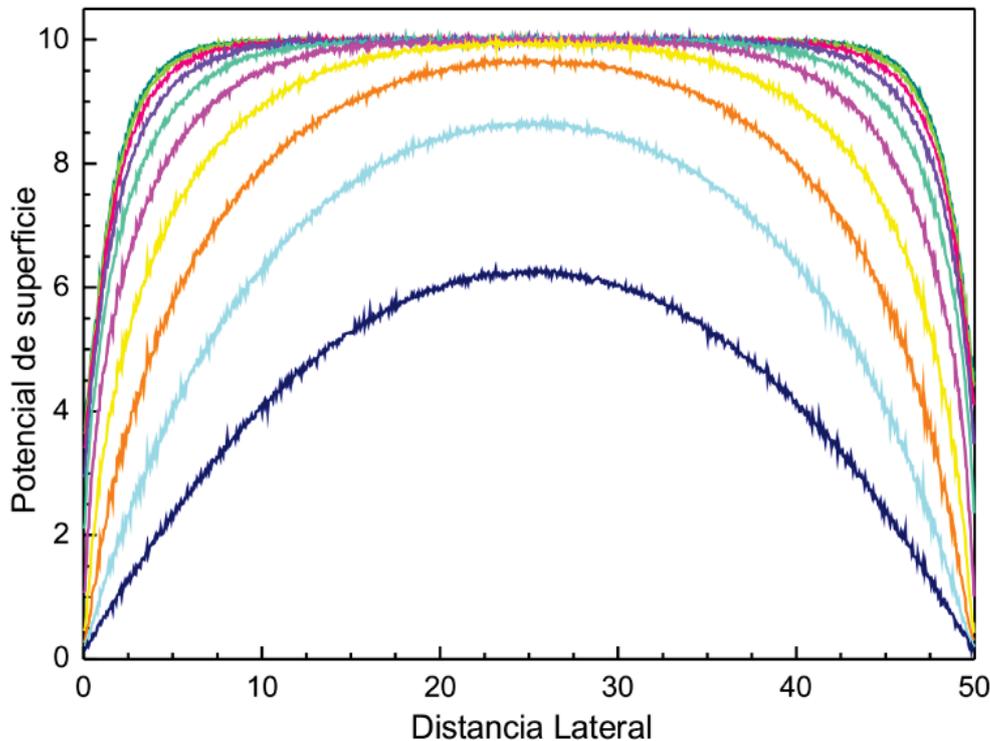


Fig.4.16. Potencial de sitio del modelo de red como función de la distancia al aplicar $V_G=10$, para varios tiempos separados linealmente. La longitud de localización es ($\xi=2$) y el régimen es difusivo.

Tras simular el fenómeno de carga en la muestra, simulamos el experimento de relajación “apagando” el V_G y monitorizando de nuevo la evolución espacial y temporal del potencial de sitio. Los resultados de una simulación numérica se muestran en la **Fig.4.17** para los mismos parámetros que en el proceso de carga en régimen percolativo (**Fig.4.15**). Las principales características de las curvas experimentales de relajación se reproducen de nuevo con las simulaciones, aunque hay diferencias en los detalles.

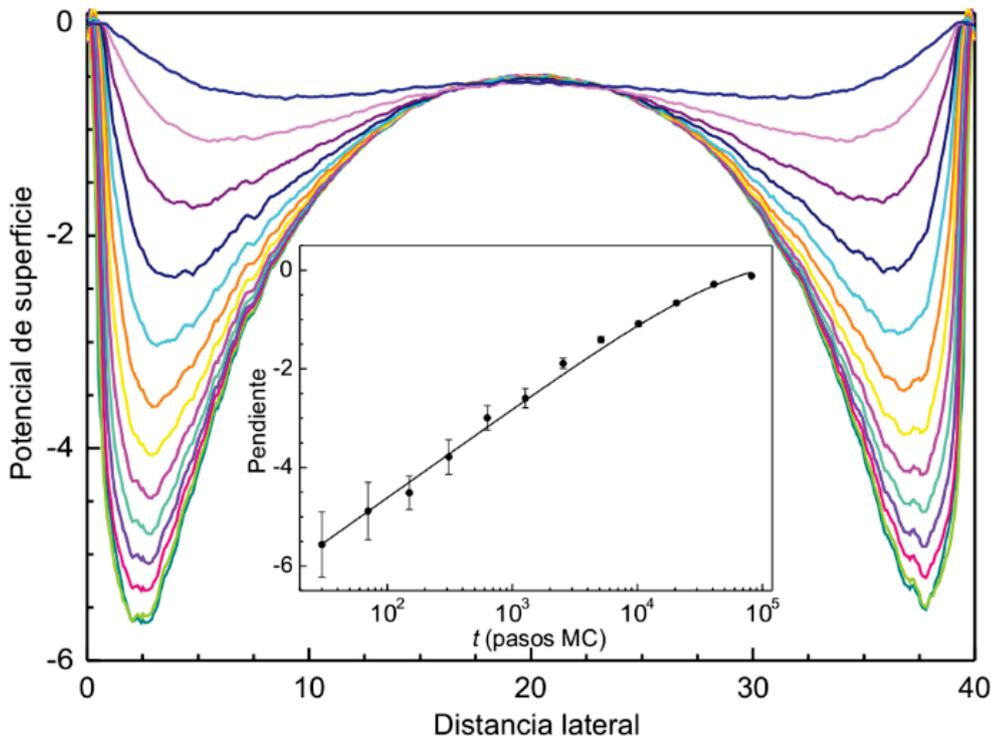


Fig.4.17. Potencial de sitio del modelo de red como función de la distancia al quitar V_G y devolverlo al valor 0, para varios tiempos separados exponencialmente. La longitud de localización es ($\xi=0.2$) por lo que el régimen es percolativo. La gráfica interior representa la pendiente de la primera parte de la curva del potencial a una distancia dada frente al tiempo en escala logarítmica.

El comportamiento logarítmico se reproduce de forma aceptable, como puede verse en la gráfica interior de la **Fig.4.17**, en la que se representan las pendientes de la primera parte de las curvas de relajación del potencial frente al tiempo en escala logarítmica. La línea continua corresponde a un ajuste a la ecuación (4.3) al igual que hicimos con los datos experimentales.

Se puede hacer un test más restrictivo de la validez del modelo percolativo. Si prestamos atención a las curvas experimentales (**Fig.4.11**), observamos que las curvas aceleran (en escala logarítmica) su aproximación hacia el equilibrio a intervalos de tiempo grandes. Esto se hace evidente en la **Fig.4.10** donde las líneas de colores, inicialmente casi rectas, se curvan al final de la imagen de SKPM. Podemos interpretar esto como un signo de que, a los tiempos más grandes que se alcanzaron en los experimentos, el sistema estaba cerca de alcanzar la percolación, donde el tamaño de las islas conectadas aumenta de forma cada vez más rápida, ecuación (4.13), y el sistema se aproxima la percolación crítica, en la que toda la muestra quedaría conectada. Para cuantificar esta observación, representamos la distancia lateral del punto en el que el voltaje es igual al valor medio entre el voltaje del electrodo y el del *gate*, en función del tiempo. En la **Fig.4.18** se muestran los resultados para los datos experimentales (puntos negros, eje izquierdo en μm) y para las simulaciones numéricas (puntos rojos, eje derecho en separación entre granos).

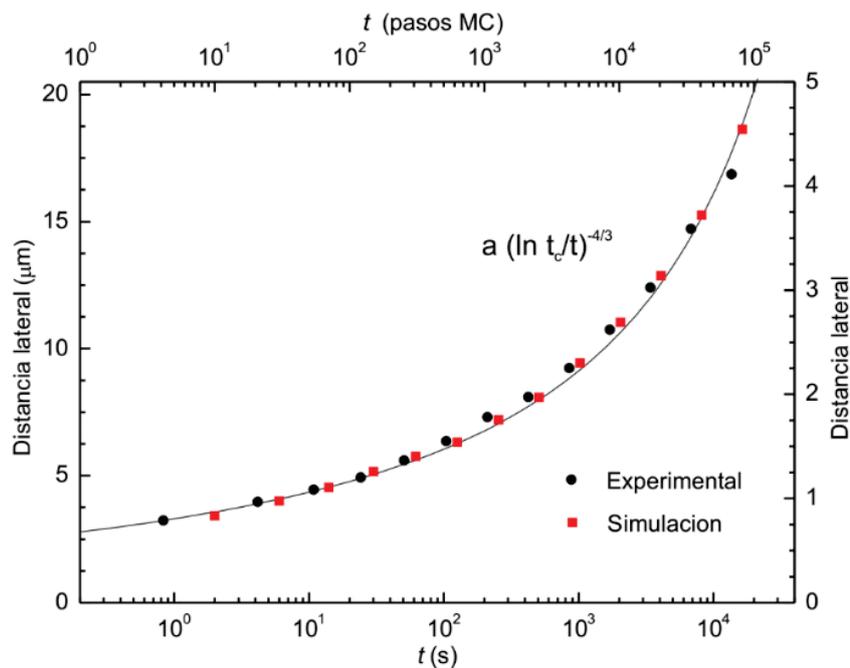


Fig.4.18. Distancia lateral del punto en el que el potencial de superficie es igual al valor medio entre el potencial en el contacto y la mitad de la muestra, en función del tiempo en escala logarítmica. Los datos experimentales son los puntos negros (ejes izquierdo e inferior), y los datos de las simulaciones son los cuadrados rojos (ejes derecho y superior).

El eje horizontal temporal está en segundos para los resultados experimentales y en pasos Monte Carlo para los datos de las simulaciones. Además, este último eje se ha desplazado para alcanzar un solapamiento máximo entre los dos conjuntos de datos. La línea es un ajuste de los datos experimentales a la expresión analítica del tamaño de isla típico R en teoría de percolación:

$$R(t) = a \left(\ln \frac{t_c}{t} \right)^{-4/3} \quad (4.14)$$

Donde t_c es el tiempo crítico necesario para alcanzar la percolación, y $4/3$ es el exponente de correlación en percolación en 2D. Para derivar esta ecuación, hemos tenido en cuenta la dependencia temporal de la probabilidad de conexión, ecuación (4.12). La calidad del ajuste y la analogía entre los resultados experimentales y de las simulaciones numéricas es una indicación clara del carácter percolativo del proceso de carga de las muestras estudiadas.

4.5. Conclusiones

Los experimentos reportados se han repetido para diversas muestras con resistividades distintas. Si las muestras son suficientemente conductoras como para que su conductividad pueda medirse, los fenómenos estudiados se dan a una escala demasiado rápida como para que nuestro montaje experimental detecte los procesos intermedios. Si las muestras son mucho más resistivas que las aquí analizadas, no se observa dinámica alguna y el comportamiento observado es el mismo que en la zona de SiO_2 (**Fig.4.4**). Puesto que la resistencia de las muestras varía exponencialmente con la separación entre granos, sólo podemos medir un rango limitado de resistividades.

La técnica SKPM aquí utilizada, puede adaptarse para medir la conductividad de muestras altamente resistivas, donde los métodos macroscópicos estándar no son lo suficientemente sensibles. Sería deseable aplicar la técnica de microscopía Kelvin para estudiar a escala nanométrica los efectos vítreos reportados en la conductividad

de varios aislantes desordenados. De hecho, en algunos de estos sistemas, y en el rango de resistencia apropiado, se dan estos fenómenos a temperatura ambiente. La técnica puede ser muy útil para analizar efectos de memoria, y en combinación con medidas de conductividad, puede arrojar luz sobre los mecanismos implicados.

4.6. Bibliografía

1. Anderson, P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.* **109**, 1492–1505 (1958).
2. Mott, N. F. ON THE TRANSITION TO METALLIC CONDUCTION IN SEMICONDUCTORS. *Can. J. Phys.* **34**, 1356–1368 (1956).
3. Pollak, M., Ortuño, M. & Frydman, A. *The Electron Glass*. (Cambridge University Press, 2013).
4. Pollak, M. Effect of carrier-carrier interactions on some transport properties in disordered semiconductors. *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 13 (1970).
5. Efros, A. L. & Shklovskii, B. I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *J. Phys. C Solid State Phys.* **8**, L49–L51 (1975).
6. Massey, J. G. & Lee, M. Evidence for many-electron composite charge excitations in a Coulomb glass. *Phys. Rev. B* **62**, R13270–R13273 (2000).
7. Zabrodskii, A. G. The Coulomb gap: The view of an experimenter. *Philos. Mag. Part B* **81**, 1131–1151 (2001).
8. Helgren, E., Armitage, N. P. & Grüner, G. Electrodynamics of a Coulomb Glass in n-Type Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002).
9. Ovadyahu, Z. & Pollak, M. History-dependent relaxation and the energy scale of correlation in the electron glass. *Phys. Rev. B* **68**, (2003).
10. Orlyanchik, V. & Ovadyahu, Z. Electron glass in samples approaching the mesoscopic regime. *Phys. Rev. B* **75**, (2007).
11. Ovadyahu, Z. Slow conductance relaxations: Distinguishing the electron glass from extrinsic mechanisms. *Phys. Rev. B* **78**, (2008).

12. Ovadyahu, Z. Conductance Relaxation in the Electron Glass: Microwave versus Infrared Response. *Phys. Rev. Lett.* **102**, (2009).
13. Altshuler, B. L. & Aronov, A. G. Zero bias anomaly in tunnel resistance and electron-electron interaction. *Solid State Commun.* **30**, 115–117 (1979).
14. Adkins, C. J. & Astrakharchik, E. G. Screened hopping conduction in ultrathin metal films. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 6651–6657 (1998).
15. Butko, V. Y., DiTusa, J. F. & Adams, P. W. Coulomb Gap: How a Metal Film Becomes an Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1543–1546 (2000).
16. Grenet, T. Symmetrical field effect and slow electron relaxation in granular aluminium. *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter* **32**, 275–278 (2003).
17. Grenet, T. Slow conductance relaxation in granular aluminium films. *Phys. Status Solidi C* **1**, 9–12 (2004).
18. Grenet, T., Delahaye, J., Sabra, M. & Gay, F. Anomalous electric-field effect and glassy behaviour in granular aluminium thin films: electron glass? *Eur. Phys. J. B* **56**, 183–197 (2007).
19. Delahaye, J., Grenet, T. & Gay, F. Coexistence of anomalous field effect and mesoscopic conductance fluctuations in granular aluminium. *Eur. Phys. J. B* **65**, 5–19 (2008).
20. Ortuño, M. *et al.* Conducting polymers as electron glasses: surface charge domains and slow relaxation. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
21. Mason, W., Kravchenko, S. V., Bowker, G. E. & Furneaux, J. E. Experimental evidence for a Coulomb gap in two dimensions. *Phys. Rev. B* **52**, 7857–7859 (1995).
22. Van Keuls, F. W., Hu, X. L., Jiang, H. W. & Dahm, A. J. Screening of the Coulomb interaction in two-dimensional variable-range hopping. *Phys. Rev. B* **56**, 1161–1169 (1997).
23. Khondaker, S. I., Shlimak, I. S., Nicholls, J. T., Pepper, M. & Ritchie, D. A. Two-dimensional hopping conductivity in a δ -doped GaAs / Al_xGa_{1-x}As heterostructure. *Phys. Rev. B* **59**, 4580–4583 (1999).

24. Adkins, C. J., Benjamin, J. D., Thomas, J. M. D., Gardner, J. W. & McGeown, A. J. Potential disorder in granular metal systems: the field effect in discontinuous metal films. *J. Phys. C Solid State Phys.* **17**, 4633 (1984).
25. Ovadyahu, Z. Optical excitation of electron glasses. *Phys. Rev. B* **83**, (2011).
26. Havdala, T., Eisenbach, A. & Frydman, A. Ultra-slow relaxation in discontinuous-film-based electron glasses. *EPL Europhys. Lett.* **98**, 67006 (2012).
27. Hernandez, L. M., Bhattacharya, A., Parendo, K. A. & Goldman, A. M. Electrical Transport of Spin-Polarized Carriers in Disordered Ultrathin Films. *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003).
28. Delahaye, J., Honoré, J. & Grenet, T. Slow Conductance Relaxation in Insulating Granular Al: Evidence for Screening Effects. *Phys. Rev. Lett.* **106**, (2011).
29. Vaknin, A., Ovadyahu, Z. & Pollak, M. Nonequilibrium field effect and memory in the electron glass. *Phys. Rev. B* **65**, (2002).
30. Ovadyahu, Z. Relaxation Dynamics in Quantum Electron Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007).
31. Grenet, T. & Delahaye, J. Manifestation of ageing in the low temperature conductance of disordered insulators. *Eur. Phys. J. B* **76**, 229–236 (2010).
32. Pollak, M. & Ovadyahu, Z. A model for the electron glass. *Phys. Status Solidi C* **3**, 283–287 (2006).
33. Amir, A., Oreg, Y. & Imry, Y. On relaxations and aging of various glasses. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 1850–1855 (2012).
34. Eisenbach, A. *et al.* Glassy Dynamics in Disordered Electronic Systems Reveal Striking Thermal Memory Effects. *Phys. Rev. Lett.* **117**, (2016).
35. Delahaye, J., Grenet, T., Marrache-Kikuchi, C. A., Drillien, A. A. & Bergé, L. Observation of thermally activated glassiness and memory dip in a-NbSi insulating thin films. *EPL Europhys. Lett.* **106**, 67006 (2014).
36. Benjamin, J. D., Adkins, C. J. & Cleve, J. E. V. Resistive inhomogeneity in discontinuous metal films. *J. Phys. C Solid State Phys.* **17**, 559–576 (1984).

37. Tsigankov, D. N. & Efros, A. L. Variable Range Hopping in Two-Dimensional Systems of Interacting Electrons. *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002).
38. Somoza, A. M., Ortuño, M. & Pollak, M. Collective variable-range hopping in the Coulomb gap: Computer simulations. *Phys. Rev. B* **73**, (2006).
39. Palacios-Lidón, E., Abellán, J., Colchero, J., Munuera, C. & Ocal, C. Quantitative electrostatic force microscopy on heterogeneous nanoscale samples. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 154106 (2005).
40. Ortuño, M., Somoza, A. M., Vinokur, V. M. & Baturina, T. I. Electronic transport in two-dimensional high dielectric constant nanosystems. *Sci. Rep.* **5**, (2015).

Capítulo 5. Caracterización del Al granular a escala nanométrica

5.1. Introducción.

El mecanismo de *hopping* ha sido estudiado durante décadas, pero aún quedan cuestiones importantes por resolver, como por ejemplo, el rol de las interacciones o de los saltos correlacionados.¹ Al mismo tiempo, es difícil caracterizar estos materiales con las técnicas macroscópicas estándar. Los materiales que presentan *hopping* se estudian por medio de la conductividad macroscópica. Al hacer esto, se promedian todos los procesos microscópicos que contribuyen al transporte de carga, haciendo difícil discriminar aquéllos que juegan un papel importante en el transporte por *hopping*. Las comparaciones entre los modelos teóricos y las medidas experimentales existentes son a nivel cualitativo. Parámetros fundamentales como la longitud de localización y las distancias de *hopping* se infieren empíricamente y existen desacuerdos de hasta un orden de magnitud. Es más, aunque algunas medidas experimentales son consistentes con diferentes modelos, hay todavía numerosas cuestiones básicas en debate. De hecho, hay resultados experimentales que no pueden explicarse para nada con los modelos disponibles.^{2,3}

El origen de este desacuerdo es la ausencia de información en la nanoescala. Si se contara con esta información, sería posible hacer una estimación directa de la longitud de localización. Además, monitorizar la dinámica de las cargas tanto en equilibrio como cuando el sistema es perturbado con una excitación externa, es fundamental para ganar información sobre la distancia y el tiempo de *hopping*. De este modo, se podría dar validez cuantitativa a los modelos teóricos.

Existen algunos trabajos realizados con STM en los que se ha estudiado la DOS de sistemas interactuantes fuertemente localizados,^{4,5} pero no ha habido más intentos de obtener información local. En estos estudios de STM, se medía el esperado gap suave en el nivel de Fermi, demostrando la capacidad de las técnicas de sonda local para obtener información nanoscópica. Sin embargo, estos resultados son controvertidos, porque las medidas de STM no están bien definidas en materiales poco conductores, y porque la punta podría modificar la distribución de

energía del sistema durante la medida de la corriente túnel. En la actualidad, no se dispone de ningún método que permita el acceso a la distribución específica de cargas o al conjunto de energías.

Las medidas con SKPM pueden proporcionar información relevante sobre las velocidades de transición de *hopping*, así como de la distribución de la distancia entre granos. Además, podrían servir para discernir el rol de las interacciones en la relajación lenta en sistemas desordenados. Es más, el estudio de estos sistemas a temperatura ambiente mediante SFM podría permitir un análisis detallado del problema en el espacio real.

5.1.1. Motivación y objetivos

Como se ha visto a lo largo de esta memoria, el SKPM ofrece la posibilidad de obtener información electrostática en muestras muy poco conductoras como las películas delgadas de Al granular o, a todos los efectos aislantes, como el PMMA. En el capítulo anterior hemos caracterizado el comportamiento de las muestras de Al granular de alta resistividad frente a cambios en el V_G en la mesoescala. A esta escala, las imágenes de V_{SKPM} en equilibrio son relativamente uniformes, es decir, no muestran una estructura. Estas imágenes son de ($50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$) y (256 píxeles \times 256 píxeles), por lo que el V_{SKPM} medido en cada punto, corresponde al potencial promedio de 200nm .

En este capítulo estudiaremos el comportamiento del sistema en equilibrio en una escala mucho menor, la nanoescala, para obtener la subestructura del V_{SKPM} . De esta forma, por un lado podremos determinar el tamaño característico de las nanoestructuras que aparecen tanto en topografía como en el V_{SKPM} y determinar, si existe, algún tipo de correlación entre ambas. Como puede observarse en las imágenes de $1\mu\text{m}$ ($2\text{nm}/\text{píxel}$), el mayor aumento de estas imágenes frente a las de $50\mu\text{m}$ ($200\text{nm}/\text{píxel}$) permite resolver estructura granular en topografía (**Fig.5.1(b)**), y pequeños dominios de potencial en SKPM de diversos tamaños,

formados por zonas claras u oscuras (**Fig.5.1(d)**). Por tanto, aunque a escala mesoscópica ($\approx 1\mu m$) el material es uniforme, si se aumenta la resolución vemos que no es así, y en este capítulo estudiaremos esta apariencia heterogénea. La existencia de estos dominios es compatible y esperable en sistemas con un alto grado de desorden y de localización como el que estamos estudiando.

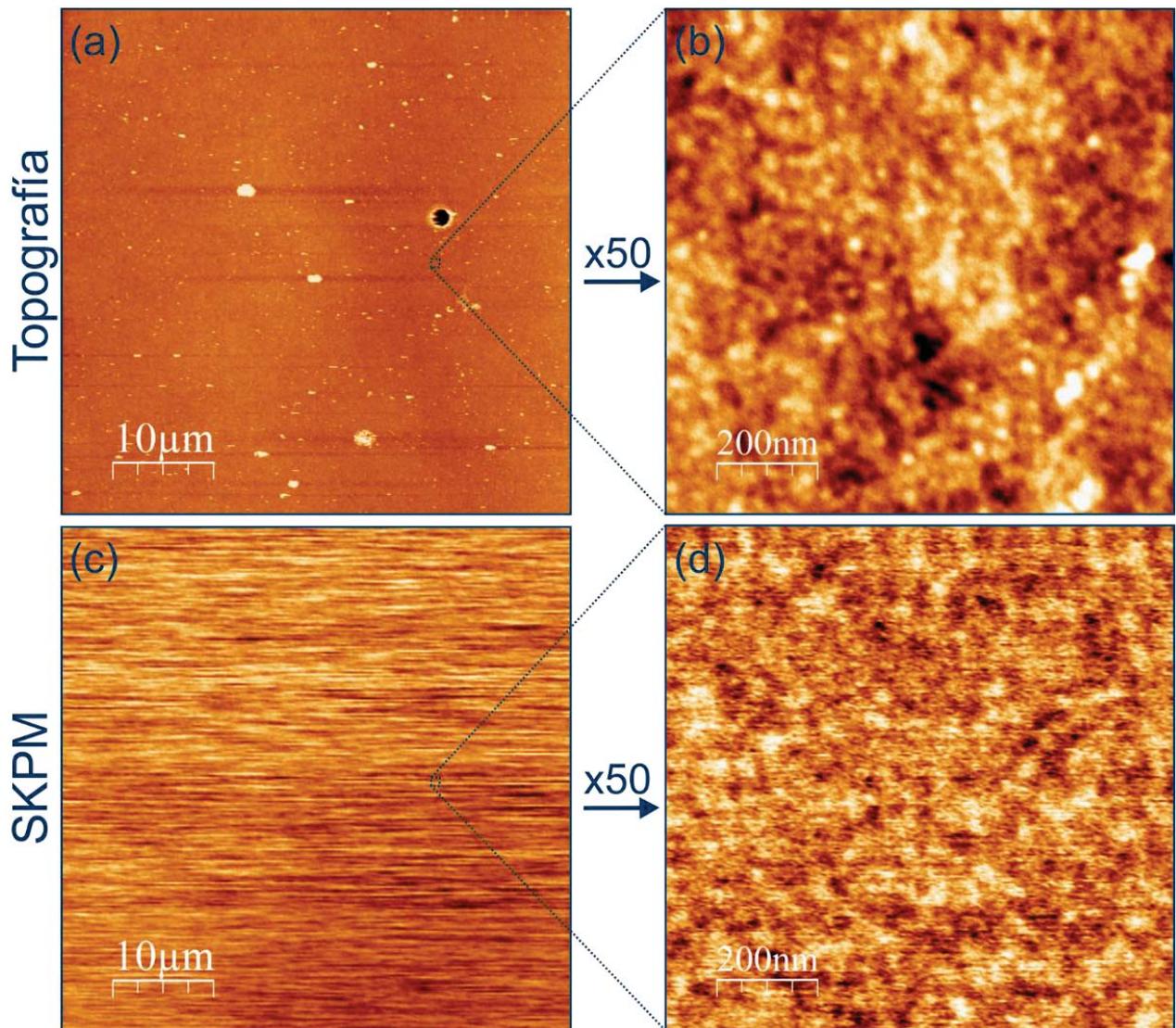


Fig.5.1. Imágenes de topografía y SKPM de un canal de Al granular. (a) Imagen de topografía $50\mu m \times 50\mu m$ ($\Delta z = 20nm$). (b) Imagen de topografía $1\mu m \times 1\mu m$ ($\Delta z = 2nm$). (c) Imagen de SKPM correspondiente a (a) ($\Delta z = 880mV$). (d) Imagen de SKPM correspondiente a (b) ($\Delta z = 280mV$).

Asimismo, estudiaremos la dinámica de las cargas con las medidas de SKPM y en un futuro, podremos relacionarla de algún modo con la conductividad por

hopping del material. También se podrá determinar el camino de percolación que siguen las cargas en el proceso de conducción.

5.2. Método experimental

5.2.1. Medidas de SFM

Los experimentos de SFM se han llevado a cabo en las mismas condiciones que las descritas en el capítulo 3 (FM-DSFM y FM-SKPM). Para caracterizar las muestras en la nanoescala, registramos imágenes de tamaños $\leq (1\mu m \times 1\mu m)$ de topografía y de Kelvin en el canal de Al granular (**Fig.5.1**), y lejos de los contactos de Al. Las imágenes se toman habiendo dejado las muestras en el mismo estado ($V_S = V_D = V_G = 0V$) durante un tiempo suficiente (días) como para considerar que el sistema se encuentra en equilibrio. Para el estudio de la dinámica de cargas, hemos registrado imágenes consecutivas (películas) manteniendo los parámetros de adquisición constantes durante periodos de tiempo largos (varias horas). De esta forma se obtienen parejas de películas de topografía y SKPM. Cambiando sistemáticamente los parámetros de medida para obtener películas a distintas velocidades de adquisición (40 - 1min/imagen), hemos estudiado la dinámica de los dominios de potencial, obteniendo un compromiso entre velocidad y ruido.

5.2.2. Procesado de los datos

Alinear de forma precisa las imágenes o fotogramas que forman las películas es fundamental, puesto que los algoritmos de procesado necesitan comparar una misma posición (x,y) a lo largo de varias imágenes. La desalineación de los fotogramas es habitual cuando se registran películas. La deriva térmica produce que el montaje mecánico se mueva ligeramente, pero de forma perceptible en las imágenes cuando la duración de las películas es suficiente (horas). Para corregir esta deriva en la posición de las imágenes utilizamos el programa WSxM.⁶ Este programa calcula la función de correlación entre imágenes sucesivas, encuentra la posición del máximo

de correlación, que corresponde a una cantidad entre cada par de imágenes, y permite hacer un rastreo de la deriva para corregirla y montar películas bien alineadas. El protocolo de alineación se calcula con la topografía y se aplica al resto de canales que se deseen analizar, en nuestro caso, el canal del V_{SKPM} . La precisión que se obtiene con el algoritmo de corrección de la deriva (*drift correction*) del programa WSxM es de unos 2-3 píxeles.

Una vez que se ha hecho esta corrección, se pueden analizar las películas de topografía y de SKPM por medio de las correlaciones espaciales y temporales para obtener información relevante de las muestras. La auto-correlación (AC) es la correlación de una imagen consigo misma, y nos da el tamaño lateral característico de las estructuras de la muestra, así como las direcciones y simetrías preferentes. La correlación cruzada (CC), o simplemente correlación entre dos imágenes distintas, cuantifica el parecido o similitud entre éstas.

Para el estudio de las correlaciones entre imágenes, resulta útil obtener la imagen promedio de toda una película, esto es, el valor medio de un determinado canal (I) en cada punto es:

$$\bar{I}(x, y) = \frac{1}{N} \sum_i I(x, y; i) \quad (5.1)$$

Donde el índice i corre para todas las imágenes de una película. La desviación estándar de un canal en cada punto es:

$$\sigma(x, y) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i I^2(x, y; i) - \bar{I}^2(x, y)} \quad (5.2)$$

Para analizar las propiedades dinámicas, empleamos la función de correlación temporal $C(t)$, definida como sigue:

$$C(t) = \sum_{x,y} \sum_i (I(x, y; i + \Delta i) - \bar{I}(x, y)) \times (I(x, y; i) - \bar{I}(x, y)) \quad (5.3)$$

5.3. Resultados experimentales

5.3.1. Caracterización de dominios de potencial

Para diferenciar las imágenes de AC y CC, hemos seguido el criterio de representar las imágenes de AC en color "rojo" y las de CC en blanco y negro "gris" y de ubicar las imágenes de AC junto a su imagen correspondiente y las de CC entre las imágenes que comparan.

En la **Fig.5.2** se muestran se muestran los fotogramas inicial y final de topografía y SKPM (en los extremos) junto con las correspondientes AC y CC de una película de 7h 7min (21.3min/imagen). En la región central se encuentran las imágenes de AC y de CC. De la AC podemos determinar que el diámetro típico de los granos es de $30\pm 10\text{nm}$ en las imágenes de topografía, mientras que para los dominios de potencial en las imágenes de SKPM se obtiene $40\pm 10\text{nm}$. Además, la AC de las imágenes de topografía y de SKPM al inicio y al final de la película no cambia, lo que indica que las propiedades estadísticas de la muestra permanecen constantes a lo largo del tiempo.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el diámetro de los granos obtenido por difracción de RX es de unos 3nm .⁷ Esta sobreestimación en nuestras medidas se debe a que estamos midiendo en el límite de la técnica de SFM, cuya resolución lateral está limitada por el tamaño del radio de la punta ($\approx 15\text{nm}$). La convolución de la punta con los granos hace que se detecten más grandes de lo que en realidad son. Un efecto similar afecta también a las imágenes de SKPM, cuya resolución lateral también está limitada por el radio de la punta.⁸ El tamaño estimado para los dominios nos da un límite superior, y el tamaño real de éstos puede ser igual o menor al valor de 40nm obtenido.

Aunque el tamaño de los granos y de los dominios de potencial en las imágenes de topografía y SKPM es similar, la CC entre topografía y SKPM indica que no hay correlación entre granos topográficos y dominios de potencial. Es decir, que un grano no se corresponde con un dominio. Además, la CC entre las imágenes de

topografía es esencialmente la misma que la AC de cada imagen individual, lo que indica que la topografía no cambia con el tiempo. En cambio, hay poca CC entre imágenes de SKPM por lo que, aun manteniendo sus propiedades estadísticas, las imágenes cambian. No obstante, queda un resto de correlación y no son completamente distintas. En definitiva, la estructura de las imágenes de SKPM cambia con el tiempo y observamos que hay dinámica en los dominios de potencial. Este cambio no es debido al ruido experimental ($\approx 10\text{mV}$), como lo prueba el hecho de que las imágenes de ida (*forward*) y vuelta (*backward*) coinciden.

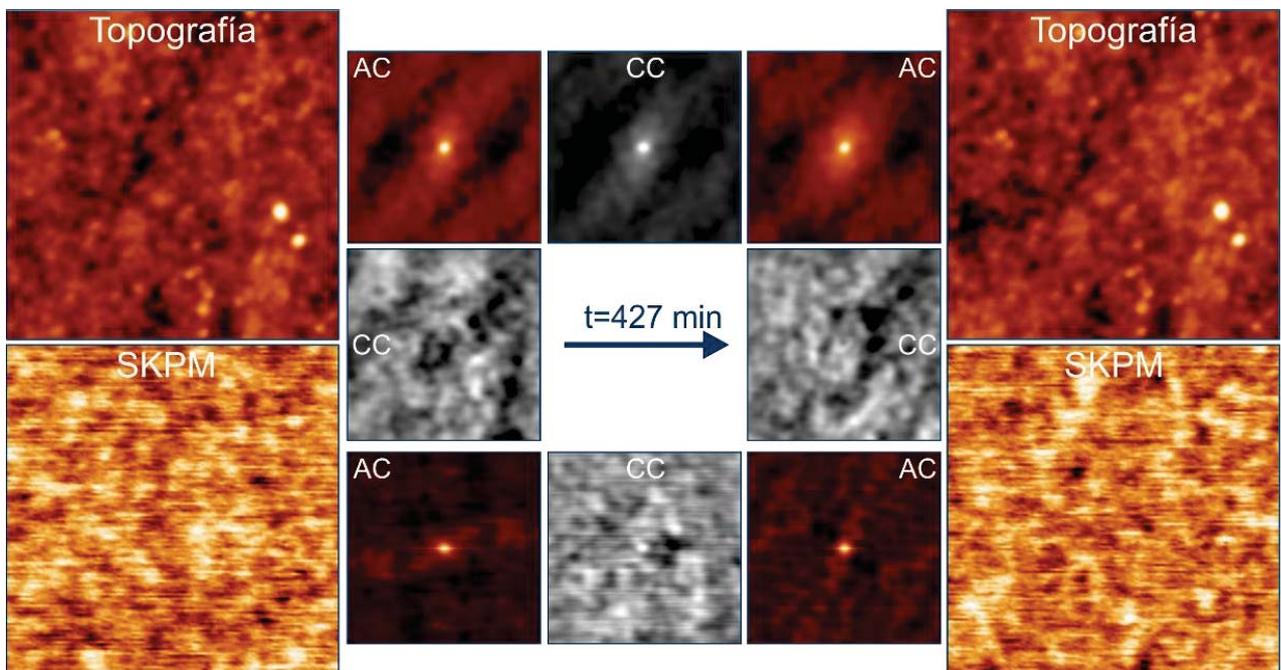


Fig.5.2. Fotogramas ($570\text{nm} \times 570\text{nm}$) extraídos de una pareja de películas de topografía y SKPM y sus imágenes de correlación. Las imágenes del extremo izquierdo corresponden al primer fotograma, y las del extremo derecho al último. Escalas: $\Delta z = 4\text{nm}$ (topografía) y $\Delta z = 280\text{mV}$ (SKPM). Las imágenes de AC (rojo) están junto a su imagen correspondiente, mientras que las de CC (gris) se sitúan entre las imágenes correspondientes.

Para estudiar en mayor profundidad las películas, calculamos la imagen promedio $\bar{I}(x, y)$ de una película de topografía y de SKPM con la ecuación (5.1), $\bar{I}_{top}(x, y)$ y $\bar{V}_{SKPM}(x, y)$, respectivamente. Además, obtenemos las correlaciones espaciales entre un fotograma y la imagen promedio, y los histogramas de las imágenes de SKPM (**Fig.5.3**). En el extremo izquierdo de la **Fig.5.3** pueden verse los fotogramas y en

el extremo derecho las imágenes promedio de la película correspondiente. Las AC se vuelven a representar en rojo junto a su imagen correspondiente, y las CC se muestran en gris en medio de las imágenes a las que corresponden. La CC que hay entre un fotograma y la imagen promedio confirma que la topografía de la muestra no cambia a lo largo de la película. Una vez más, no hay CC entre topografía y SKPM, ni entre fotogramas ni entre promedios. Por otro lado, cuando se compara un fotograma de SKPM con el promedio de la película de SKPM, se encuentra que hay una CC apreciable entre ambos. Esto nos dice que, aunque hay dinámica, los dominios de potencial tienen preferencia por permanecer en ciertos valores, o cambian muy lentamente (al menos en la escala de tiempo en la que estamos midiendo). En la región central de la **Fig.5.3** se representan los histogramas del V_{SKPM} (fotograma y promedio). Para un fotograma individual obtenemos una $\sigma_{V_{SKPM}} = 46 \pm 10mV$, mientras que para el promedio $\sigma_{\bar{V}_{SKPM}} = 23 \pm 10mV$. Por tanto, la carga media de un dominio es aproximadamente la mitad de la carga típica en un instante t .

Comparando este resultado con el del polímero conductor MEH-PPV,⁹ en el que la diferencia entre la desviación estándar de un fotograma y de la imagen promedio es en torno a cuatro veces ($\sigma_{V_{SKPM}} \approx 70mV$ y $\sigma_{\bar{V}_{SKPM}} \approx 15mV$) y por lo tanto, mucho mayor que la que medimos para el Al granular, se puede concluir que en el polímero conductor la dinámica es mucho más acusada que en el caso del Al granular. Este resultado concuerda con el hecho de que la conductividad del MEH-PPV es mucho mayor que la del Al granular (varios órdenes de magnitud) y por lo tanto, respalda la idea de que estamos observando dinámica de *hopping* y que a menor conductividad la dinámica es más lenta, como se verá en la sección 5.3.2.

El mayor contraste en el V_{SKPM} obtenido en el MEH-PPV ($\sigma_{V_{SKPM}} = 71 \pm 10mV$) en comparación al que obtenemos para el Al granular ($\sigma_{V_{SKPM}} = 46 \pm 10mV$), puede entenderse teniendo en cuenta los resultados del capítulo 3. Puesto que el V_{SKPM} depende del valor de ϵ_r (mayor ϵ_r lleva a un mayor apantallamiento y por tanto a una menor señal de V_{SKPM}), los dominios de potencial en las imágenes del MEH-

PPV se detectan con mayor contraste que en el Al granular, puesto que la $\epsilon_{MEH-PPV} < \epsilon_{AlG}$ y por tanto hay mayor señal de V_{SKPM} (en condiciones experimentales análogas: FM-SKPM y $z < R$).

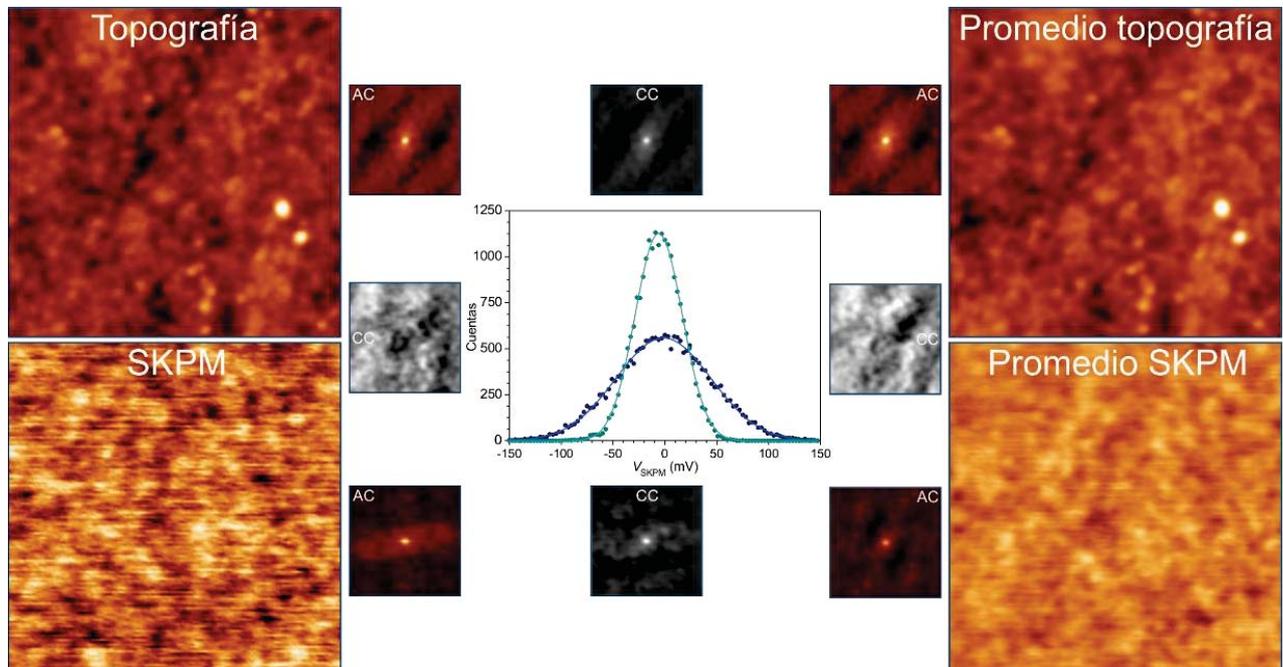


Fig.5.3. Fotograma inicial (extremo izquierdo) e imagen promedio (extremo derecho) de una película (topografía y SKPM) y sus correlaciones. Tamaño: 570nm x 570nm. Escalas: $\Delta z = 4\text{nm}$ (topografía) y $\Delta z = 280\text{mV}$ (SKPM). Las imágenes de AC (rojo) están junto a su imagen correspondiente, mientras que las de CC (gris) se sitúan entre las imágenes correspondientes. (Región central) Histograma del V_{SKPM} del fotograma inicial (puntos azules) y de la imagen promedio (puntos verdes). Las curvas corresponden a los ajustes de los histogramas a gaussianas.

Para obtener información sobre las fluctuaciones temporales de cada punto, en la **Fig.5.4(a)** se ha representado la desviación estándar del V_{SKPM} a lo largo de una película $\sigma_{V_{SKPM}}(x, y)$, junto con su correspondiente histograma (**Fig.5.4(b)**). El valor promedio de $\sigma_{V_{SKPM}}(x, y)$ es de $40 \pm 7\text{mV}$, del orden de la desviación estándar de un fotograma individual por lo que podemos considerar un sólo fotograma como representativo del mapa de energías posibles para los dominios de potencial.

Algo llamativo es que la imagen de $\sigma_{V_{SKPM}}(x, y)$ (**Fig.5.4(a)**), muestra una estructura espacial en la que algunas zonas cambian mucho, mientras que otras

apenas cambian. Esto indica que en algunas zonas el movimiento de las cargas es mucho más favorable que en otras, donde las cargas permanecen prácticamente estáticas. Este resultado podría ser una primera evidencia de la existencia de caminos de percolación en el material.

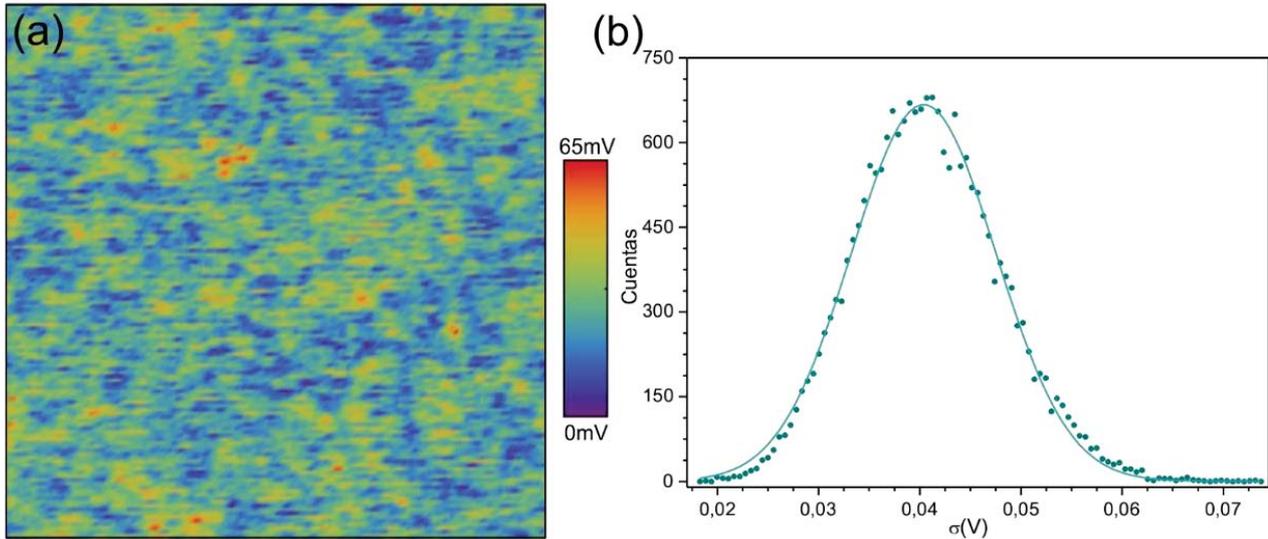


Fig.5.4. (a) Imagen 2D de $\sigma_{VSKPM}(x,y)$ (570nm x 570nm). (b) Histograma de $\sigma(x,y)$ (puntos) y ajuste gaussiano (curva).

Habiendo obtenido las imágenes de $\bar{V}_{SKPM}(x,y)$ (**Fig.5.3**) y de $\sigma_{VSKPM}(x,y)$ (**Fig.5.4(a)**), se podría pensar, a priori, que hubiese CC entre imagen promedio e imagen de la desviación estándar, y que los sitios con mucha dispersión se correlacionasen con los sitios de media cero y sitios con poca fluctuación con sitios con media lejos de cero. Sin embargo, tras calcular la CC entre ambas no es posible establecer una correlación evidente.

5.3.2. Correlaciones temporales

Para estudiar la evolución y las propiedades dinámicas de los dominios de potencial, comparamos varios fotogramas de una película, tomados a diferentes tiempos. Para ello, se calcula la CC de cada fotograma con el inicial. En la **Fig.5.5** se muestran cuatro fotogramas representativos extraídos de una película de 2h 50min (11min/imagen). La AC del primer fotograma **Fig.5.5(a)** junto con las CC

entre éste y los demás fotogramas **Fig.5.5(b-d)** muestran que aunque la CC va disminuyendo a lo largo del tiempo, tras 75min aún se conserva un pico de CC apreciable entre las imágenes de V_{SKPM} . En el caso del MEH-PPV la correlación temporal se pierde tras 3min. Por tanto, la dinámica que se observa en los dominios de potencial del Al granular es extremadamente lenta.

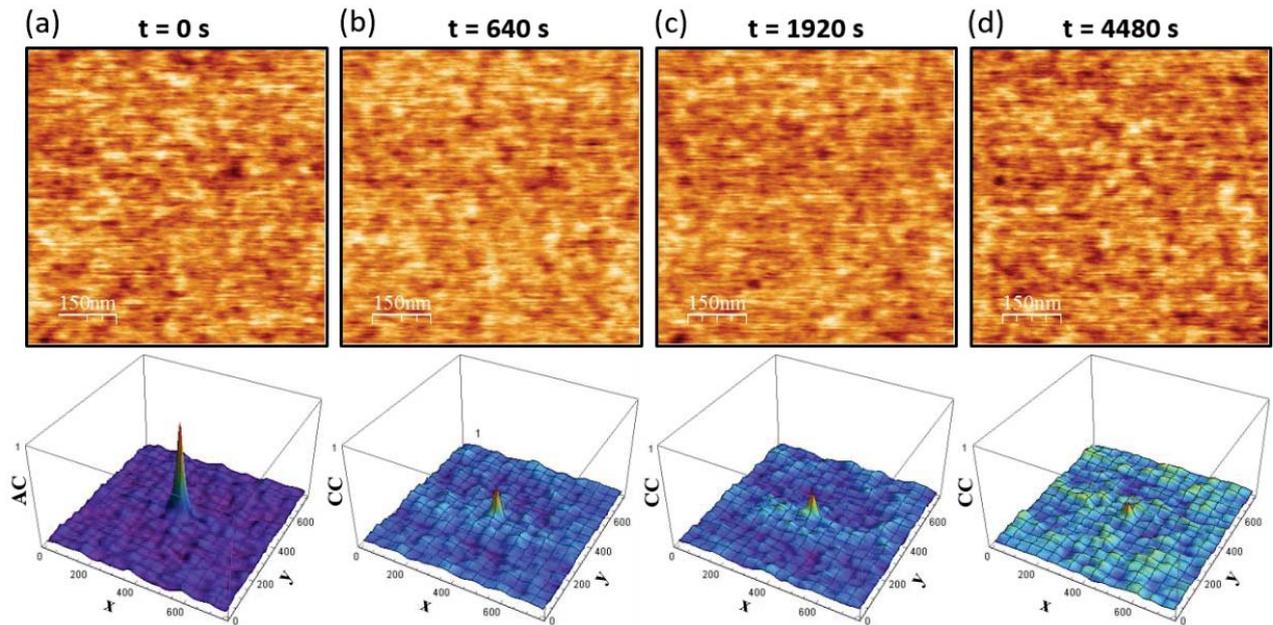


Fig.5.5. (a-d) (Arriba) Fotogramas (0, 1, 3, 7) de una película (640s/imagen) de SKPM (750nm x 750nm, $\Delta z = 640$ mV). **(Abajo)** Gráfico en 3D de la correlación normalizada de cada fotograma (a-d) con el inicial (a).

Para analizar en mayor profundidad la respuesta dinámica del sistema, medimos la evolución del V_{SKPM} con el tiempo en una sola línea. De este modo aumentamos la resolución temporal. Con estos datos y con los de películas tomadas a distintas velocidades calculamos la función de correlación $C(t)$ con la ecuación (5.3). En la **Fig.5.6** se muestran los resultados de $C(t)$ frente al tiempo. Como puede observarse en la gráfica, la escala de tiempos es amplia y abarca cuatro órdenes de magnitud. Esta extensión en los tiempos de relajación es usual en vidrios y es indicativa de una distribución de probabilidad muy amplia (log normal) típica en sistemas con conductividad por *hopping*.

Para confirmar que el comportamiento general en las diferentes escalas temporales es consistente, hemos calculado $C(t)$ para tres películas obtenidas a velocidades distintas, y como puede verse en la **Fig.5.6**, los datos de diferentes experimentos, en particular, de imágenes tomadas a diferentes velocidades y de medidas a lo largo de una sola línea, siguen el mismo comportamiento.

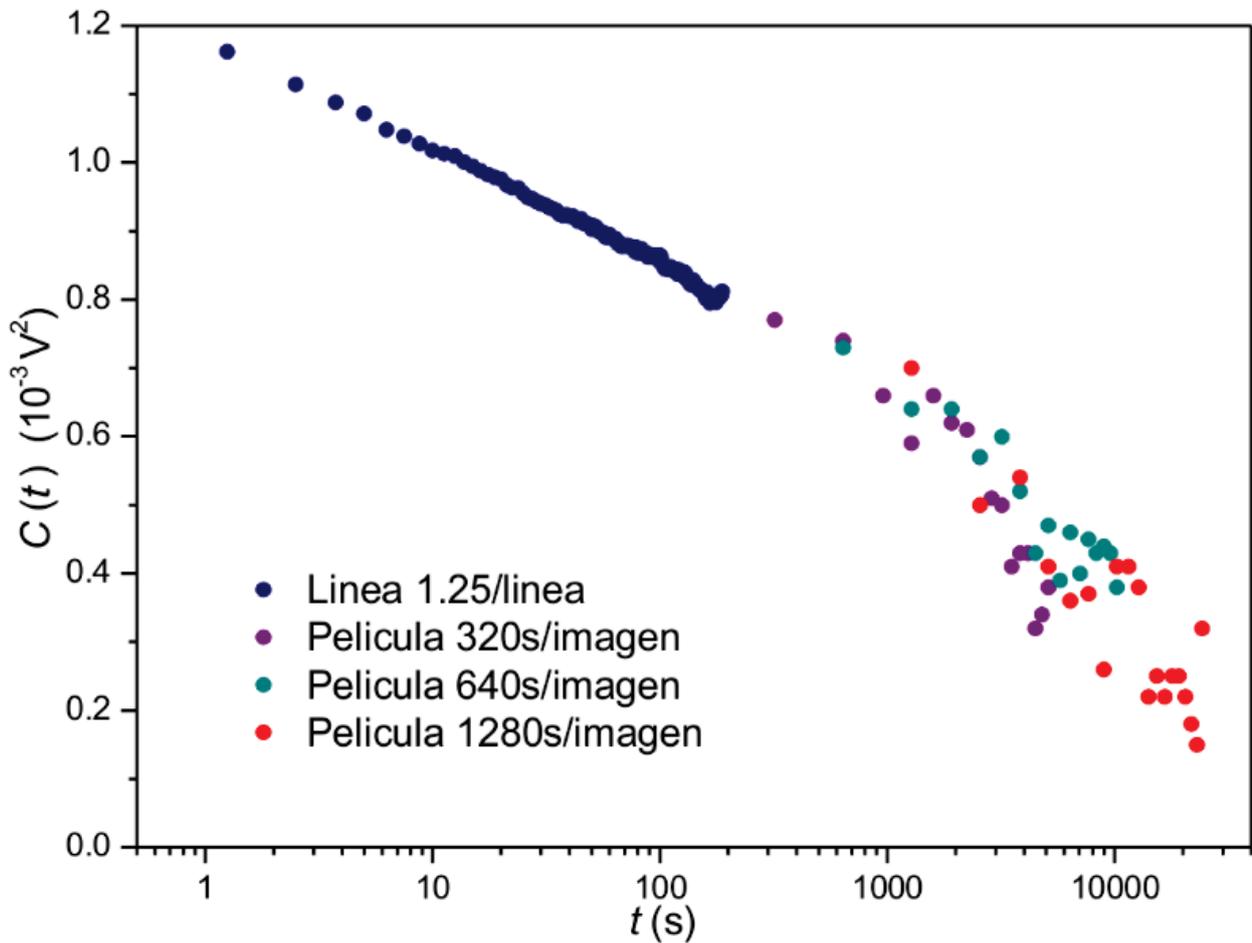


Fig.5.6. Gráfica de $C(t)$ del V_{SKPM} frente al tiempo en escala semi-logarítmica. Los puntos azules corresponden a las medidas de SKPM realizadas en una sola línea, mientras que los puntos morados, verdes y rojos corresponden a los fotogramas de películas de SKPM tomadas a distintas velocidades.

5.4. Conclusiones

En escala nanométrica, el V_{SKPM} del Al granular muestra una subestructura con dominios de potencial de tamaño $\leq 40\text{nm}$, que no se correlacionan con la estructura granular de la topografía. Se ha encontrado que los dominios fluctúan, y que la dinámica que exhiben es heterogénea, siendo más acusada en unas zonas que en otras. Esta dinámica se caracteriza además por la presencia de varios tiempos o escalas característicos.

La dinámica de dominios de potencial, contiene información de los movimientos de las cargas en el Al granular. Las medidas aquí descritas constituyen una primera aproximación al problema de estudiar en la nanoescala muestras de Al granular mediante técnicas de SFM. Hemos trabajado en el límite resolutorio en SFM al aire, midiendo estructuras y propiedades electrostáticas $\sim\text{nm}$, en muestras cuya conductividad sólo había sido caracterizada con técnicas macroscópicas hasta la fecha. La complejidad de los fenómenos que tienen lugar en este tipo de sistemas, unida al hecho de que se ha trabajado a temperatura ambiente, precisan de mayor trabajo y profundización en la tarea de medir sistemas desordenados y con localización de las funciones de onda mediante técnicas de SFM, que quedan fuera del alcance de esta tesis. Avanzando en este sentido, será posible obtener información cuantitativa de los movimientos de las cargas y su relación con los dominios en sistemas como los metales granulares y otros sistemas con conductividad por *hopping*.

5.5. Bibliografía

1. Pollak, M., Ortuño, M. & Frydman, A. *The Electron Glass*. (Cambridge University Press, 2013).
2. Amir, A., Oreg, Y. & Imry, Y. Electron Glass Dynamics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 235–262 (2011).
3. Chiu, F.-C. A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 1–18 (2014).
4. Oreshkin, A. I. *et al.* Metallic glass electronic structure peculiarities revealed by UHV STM/STS. *JETP Lett.* **94**, 58–62 (2011).
5. Nguyen, D. *et al.* The energy landscape of glassy dynamics on the amorphous hafnium diboride surface. *J. Chem. Phys.* **141**, 204501 (2014).
6. Horcas, I. *et al.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
7. Grenet, T., Delahaye, J., Sabra, M. & Gay, F. Anomalous electric-field effect and glassy behaviour in granular aluminium thin films: electron glass? *Eur. Phys. J. B* **56**, 183–197 (2007).
8. Palacios-Lidón, E., Pérez-García, B. & Colchero, J. Enhancing dynamic scanning force microscopy in air: as close as possible. *Nanotechnology* **20**, 085707 (2009).
9. Ortuño, M. *et al.* Conducting polymers as electron glasses: surface charge domains and slow relaxation. *Sci. Rep.* **6**, (2016).

Conclusiones

Hemos propuesto una metodología para analizar las imágenes de SKPM cuando hay cargas localizadas sobre superficies dieléctricas gruesas, y obtener información cuantitativa de la carga total de un dominio y de su tamaño lateral.

Hemos presentado un protocolo para caracterizar los parámetros geométricos de la punta y el ϵ_r del material dieléctrico, ya que el V_{SKPM} depende de forma independiente del modo de medida empleado (AM-SKPM o FM-SKPM).

Hemos mostrado que las imágenes de $V_{\text{SKPM}}^{\text{FM}}$ pueden analizarse con precisión usando un modelo simple de punta esférica basado en el método de las imágenes, siempre que se trabaje a distancias punta-muestra suficientemente pequeñas y en el modo FM-SKPM.

Hemos encontrado que el cono contribuye a $V_{\text{SKPM}}^{\text{FM}}$ a través del término relacionado con la capacidad $u_2''(z, \epsilon_r, R, \theta)$, mientras que el término relacionado con la carga, $u_1''(z, q, \epsilon_r, R, \theta)$, es menos sensible a dicha contribución. En consecuencia, proponemos el uso de la señal $u_1''(z, q, \epsilon_r, R, \theta)$ para obtener resultados más cuantitativos.

Finalmente, resaltamos que el modelo teórico propuesto puede implementarse para modelar distribuciones de carga más complejas.

Hemos mostrado que la técnica SKPM es capaz de monitorizar la carga y descarga de películas de Al granular a escala mesoscópica, y que el comportamiento observado en las medidas de V_{SKPM} puede reproducirse con un modelo de conductividad por *hopping* con parámetros percolativos.

La técnica SKPM se muestra prometedora en cuanto a su aplicación para el estudio a escala nanométrica de los efectos vítreos reportados en la conductividad de varios aislantes desordenados. De hecho, en algunos de estos sistemas, y en el rango de resistencia apropiado, se dan estos fenómenos a temperatura ambiente. La técnica puede ser muy útil para analizar efectos de memoria, y en combinación con medidas de conductividad, puede arrojar luz sobre los mecanismos implicados.

Se ha mostrado que, en escala nanométrica, el V_{SKPM} del Al granular muestra una subestructura con dominios de potencial de tamaño $\leq 40nm$, que no se correlacionan con la estructura granular de la topografía.

Se ha encontrado que los dominios fluctúan, y que la dinámica que exhiben es heterogénea, siendo más acusada en unas zonas que en otras. Esta dinámica se caracteriza, además, por la presencia de varios tiempos o escalas característicos, reforzando la concepción del Al granular como sistema desordenado de conductividad por *hopping*.

Las medidas aquí descritas constituyen una primera aproximación al problema de estudiar en la nanoescala muestras de Al granular mediante técnicas de SFM. Hemos trabajado en el límite resolutorio en SFM al aire, midiendo estructuras y propiedades electrostáticas $\sim nm$, en muestras cuya conductividad sólo había sido caracterizada con técnicas macroscópicas hasta la fecha. La complejidad de los fenómenos que tienen lugar en este tipo de sistemas, unida al hecho de que se ha trabajado a temperatura ambiente, precisan de mayor trabajo y profundización en la tarea de medir sistemas desordenados y con localización de las funciones de onda mediante técnicas de SFM, que quedan fuera del alcance de esta tesis. Avanzando en este sentido, será posible obtener información cuantitativa de los movimientos de las cargas y su relación con los dominios en sistemas como los metales granulares y otros sistemas con conductividad por *hopping*.

Publicaciones

La investigación realizada durante el periodo doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones escritas:

- *Charging of highly resistive granular metal films*. M.F. Orihuela, M. Ortuño, A.M. Somoza, J. Colchero, E. Palacios-Lidón, T. Grenet, J. Delahaye. *Phys. Rev. B* (aceptado mayo 2017).
- *Localized charge imaging with scanning Kelvin probe microscopy*. M.F. Orihuela, A.M. Somoza, J. Colchero, M. Ortuño, & E. Palacios-Lidón., *Nanotechnology*, **28**, 2, 025703 (2017).
- *Nanoscale characterisation of limestone degradation using Scanning Force Microscopy and its correlation to optical appearance*. M.F. Orihuela, J. Abad, J.F. González Martínez, F.J. Fernández & J. Colchero., *Eng. Geo.*, 179 (2014) 158-166.

Pósteres:

- *Nanoscale Electronic properties of insulating granular Al thin films*. M.F. Orihuela, M. Ortuño, A.M. Somoza, T. Grenet, J. Delahaye, J. Colchero, and E. Palacios-Lidón. Congreso Fuerzas y Túnel, Gerona (España) 2016.
- *Electronic properties of insulating granular Al thin films: a SKPM study*. M.F. Orihuela, M. Ortuño, A.M. Somoza, T. Grenet, J. Delahaye, J. Colchero, and E. Palacios-Lidón. 16th International Conference on Transport in Interacting Disorder Solids (TIDS), Granada (España) 2016.
- *Characterization of marble using Atomic Force Microscopy*. M.F. Orihuela, J. Abad, J.F. González Martínez, & J. Colchero. International Scanning Probe Microscopy Conference (ISPM), Munich (Alemania) 2011.
- *Characterization of marble using Atomic Force Microscopy*. M.F. Orihuela, J. Abad, J.F. González Martínez, & J. Colchero. Congreso Fuerzas y Túnel, Tarragona (España) 2010.

Charlas:

- *Quantitative localized charge imaging with SKPM*. E. Palacios-Lidón, M.F. Orihuela, M.Ortuño, J. Colchero, & A.M. Somoza. Congreso Fuerzas y Túnel, Tarragona (España) 2010.

Publicaciones en preparación:

- Nanoscale characterisation of surface charge domains in granular metal films. M.F. Orihuela, M. Ortuño, A.M. Somoza, T. Grenet, J. Delahaye, J. Colchero, and E. Palacios-Lidón.

Siglas empleadas en la memoria (por orden de aparición)

TEM	Transmission Electron Microscope
SEM	Scanning Electron Microscope
STM	Scanning Tunneling Microscope
SPM	Scanning Probe Microscope
SNOM	Scanning Near-Field Optical Microscope
SFM	Scanning Force Microscope
AFM	Atomic Force Microscope
HV	High Vacuum
UHV	Ultra High Vacuum
PZT	Titanato Zirconato de Plomo
DSP	Digital Signal Processor
PI	Proporcional Integral
PLL	Phase Locked Loop
MSFM	Magnetic Scanning Force Microscope
ESFM	Electrostatic Scanning Force Microscope
SKPM	Scanning Kelvin Probe Microscope
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
DSFM	Dynamic Scanning Force Microscope
AM-DSFM	Amplitude Modulation DSFM
FM-DSFM	Frequency Modulation DSFM
NC-AM-DSFM	Non Contact AM-DSFM
CPD	Contact Potential Difference
KPFM	Kelvin Probe Force Microscope
AM-SKPM	Amplitude Modulation SKPM
FM-SKPM	Frequency Modulation SKPM
DOS	Density of States
AC	Auto Correlación (Diferente de AC Alternating Current)
CC	Correlación Cruzada (Diferente de DC Direct current)

