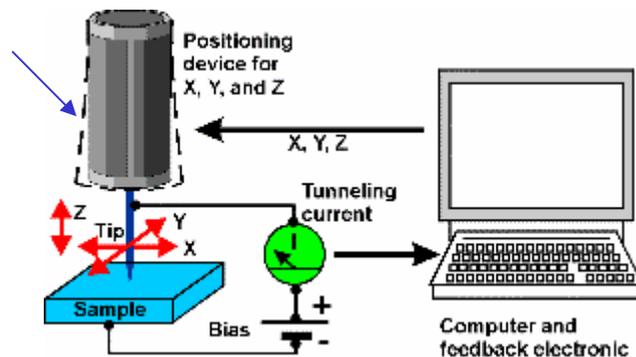


Problema 08_06_03

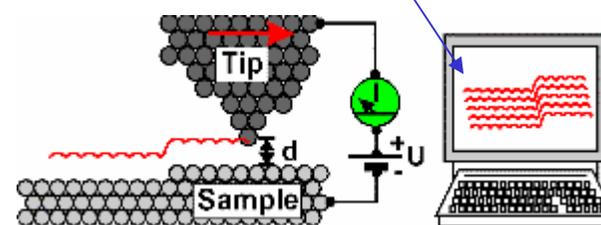
El principio de funcionamiento del microscopio de rastreo de túnel (**STM** o **Scanning Tunnelling Microscope**)¹ y derivados del mismo (**AFM** o **Atomic Force Microscope**) es el “barrido” línea a línea de la superficie de una muestra por medio de una aguja muy fina (terminada con frecuencia en un único átomo metálico, o en un nanotubo de carbono), en el plano X,Y de la figura **A**.

La punta se mantiene a un potencial eléctrico más elevado que la muestra. Cuando la punta de rastreo se acerca suficientemente a la superficie (sin tocarla), circula una corriente eléctrica entre la punta y la superficie debida al efecto cuántico de conducción de túnel. Esta corriente de túnel depende exponencialmente de la separación entre punta y muestra, es decir, es muy sensible a cambios en esta distancia de separación. Un circuito de realimentación mantiene constante la corriente de túnel, es decir, la altura de la punta respecto a la superficie (d en la figura **B**, medida en la dirección Z de la figura **A**) polarizando más o menos el posicionador piezoeléctrico (figura **A**). Cualquier variación en la altura de la superficie (p.ej. por la presencia de átomos individuales) queda registrada como la variación del campo (diferencia de potencial) aplicado al posicionador.



A

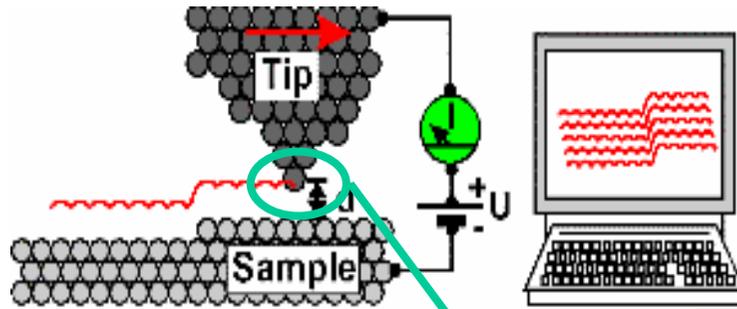
perfil de la superficie, muestreado línea a línea



B

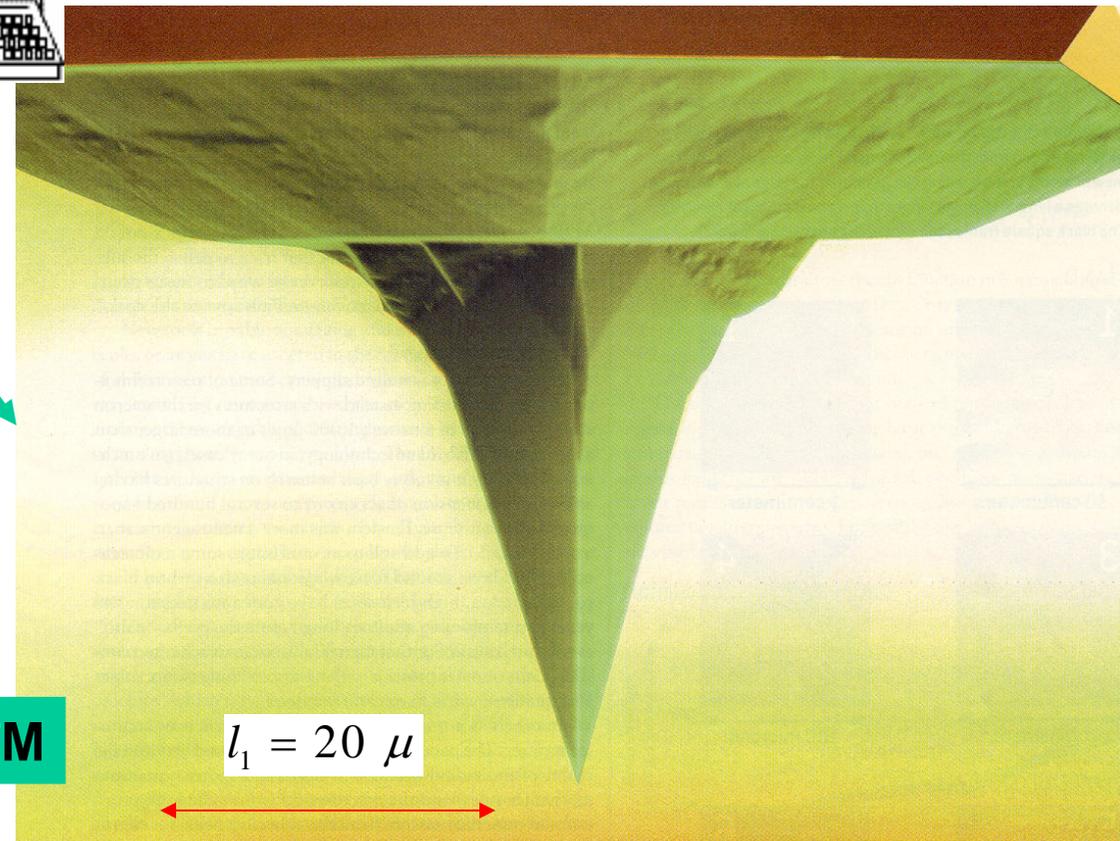
¹ por el desarrollo del STM recibieron Gerd Binnig y Heinrich Rohrer el premio Nobel de física en 1986

Problema 08_06_03



B

Detalle de la punta un AFM



Problema 08_06_03

**La siguiente transparencia da una idea
del grado de control
(sobre el material del que está hecho la punta y sobre el
movimiento de la punta)
necesario en la fabricación y manipulación
de una punta terminada
en un átomo**

**entre las imágenes de la izquierda y las de la derecha
hay una relación de escala de
300 000 000**

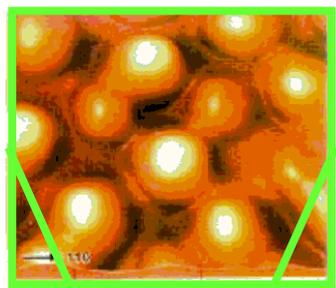


x 100



rosca del tornillo más fino fabricable por arranque de viruta (a escala)

0.3 m

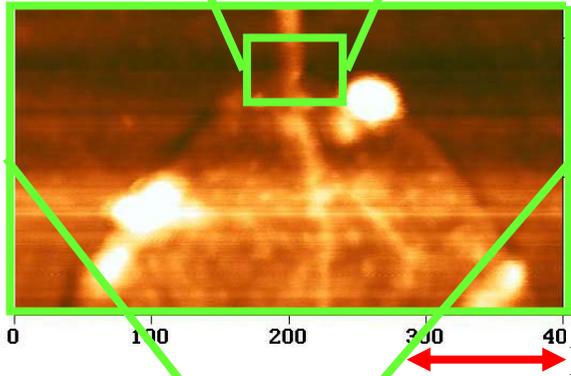


x 100



On the top, looking west at the Italian summit.

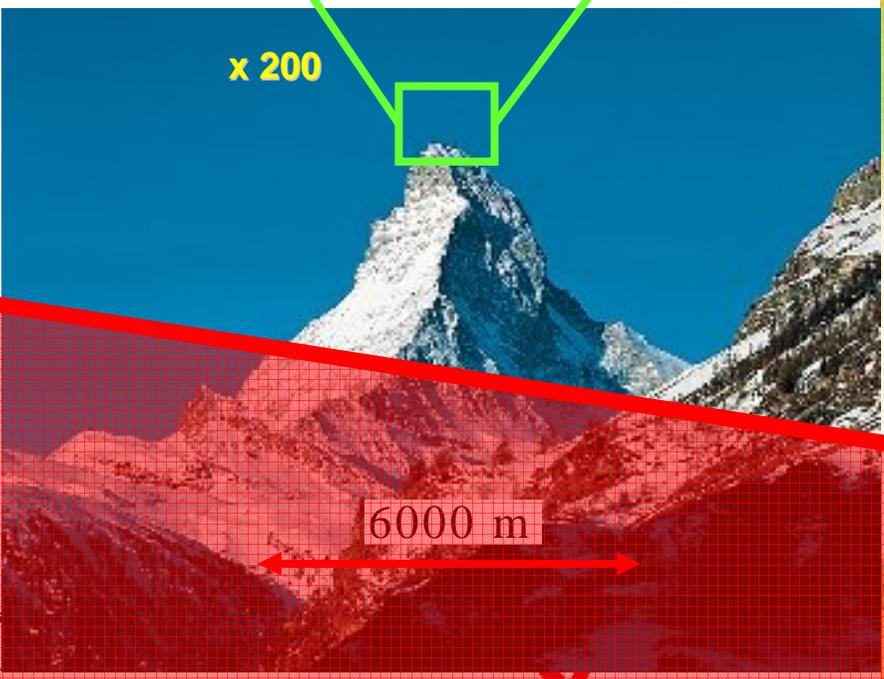
30 m



x 200

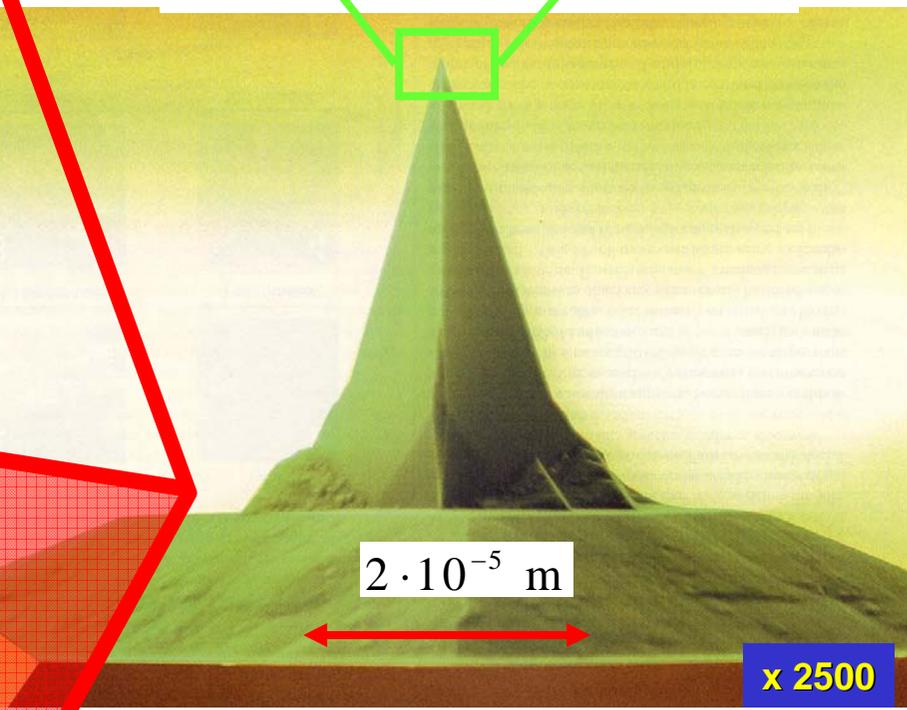
10⁻⁹ m

10⁻⁷ m



x 200

6000 m



2 · 10⁻⁵ m

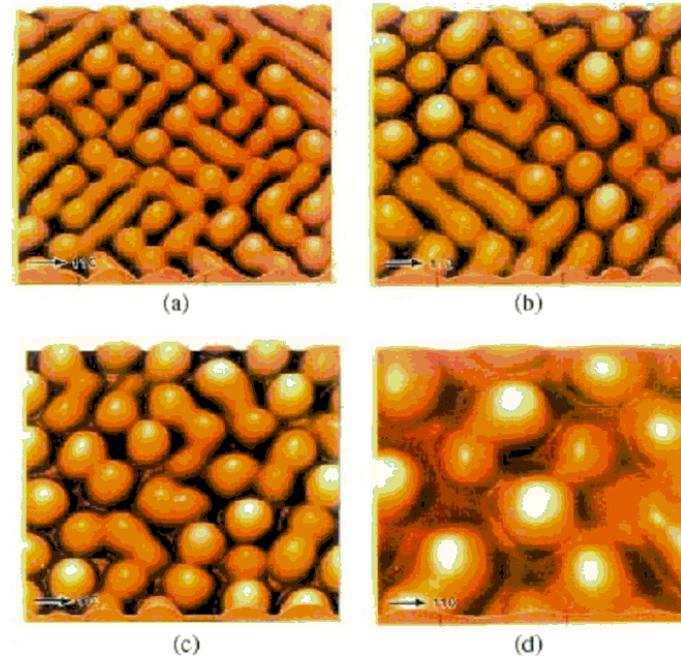
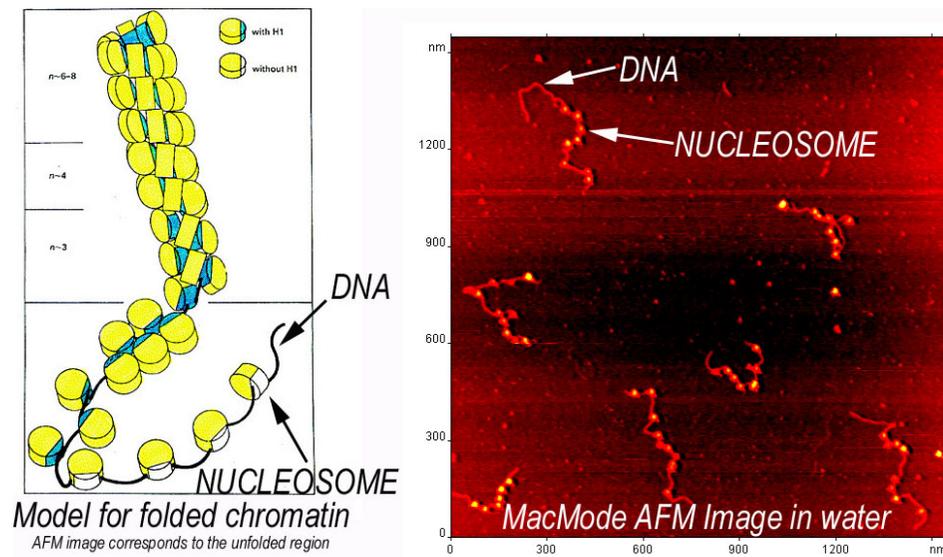
x 2500

Problema 08_06_03

Gracias a que:

- la corriente de túnel está muy localizada, por pasar a través del átomo final de la punta,
- es posible controlar la posición de la punta con gran precisión en las tres dimensiones espaciales,

se obtienen imágenes con resolución lateral mejor que 0.1 nm:

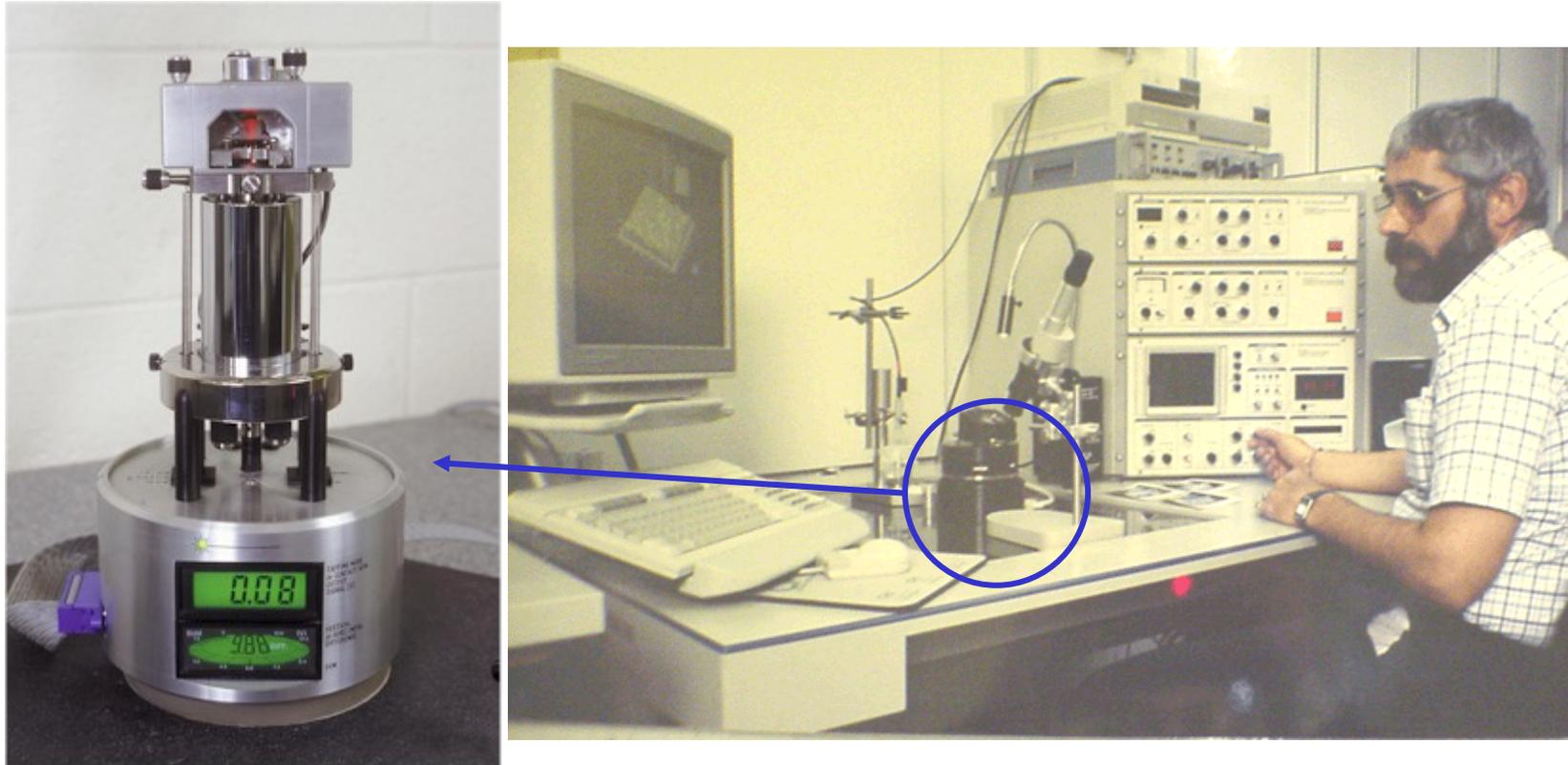


fragmentos individuales de DNA

superficie (110) del silicio

Problema 08_06_03

y con un equipo de bajo costo, bajo mantenimiento y poco exigente en cuanto a infraestructura:



AFM de 2ª generación

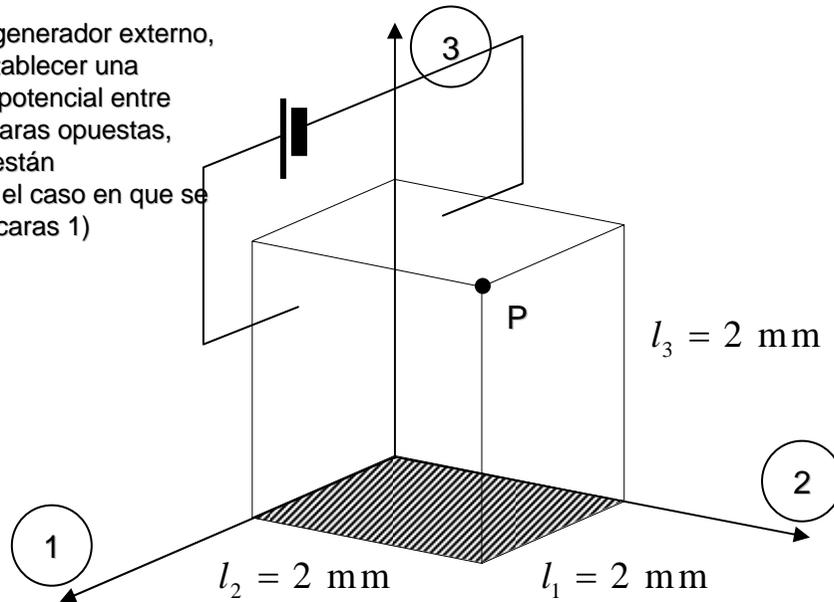
(aprox. 60.000 Euros;

precio comparativo de un microscopio electrónico de transmisión con resolución de 1 nm: 1.3 millones de Euros)

Problema 08_06_03

En este problema estudiamos las bases del funcionamiento del posicionador piezoeléctrico, suponiendo que está construido de un monocristal de ZnS cúbico (blenda de cinc o esfalerita) del siguiente modo:

mediante un generador externo, es posible establecer una diferencia de potencial entre cada par de caras opuestas, (en el dibujo están representado el caso en que se polarizan las caras 1)



Los módulos piezoeléctricos del ZnS cúbico son¹:

$$d_{14} = 6.48 \times 10^{-12} \text{ C/N}$$

La punta del microscopio va unida solidariamente al vértice P del cristal y el actuador está fijado rígidamente a la estructura por la cara rayada (en el plano 1-2). Determinar:

- si el ZnS cúbico es adecuado como materiales para el posicionador piezoeléctrico,
- qué caras hay que polarizar para conseguir qué tipo de desplazamientos de la punta
- qué voltaje hay que aplicar para conseguir un desplazamiento de 0.1 nm en las direcciones 1 y 2.

En primer lugar aplicamos la simetría del tensor de módulos piezoeléctricos respecto a los dos últimos índices para obtener los restantes módulos no nulos:

$$d_{123} = d_{132} = d_{231} = d_{213} = d_{312} = d_{321} = 3.24 \times 10^{-12} \text{ C/N}$$

La respuesta del material piezoeléctrico a un campo eléctrico es una deformación que se expresa cuantitativamente como:

$$\varepsilon_{jk} = E_i d_{ijk}$$

¹Popov, S., Svirko, Y.P. Zheludev, N.I. *Encyclopedia of Material Tensors*, John Wiley (1998)

Problema 08_06_03

donde: $\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} \left[\underline{\nabla u} + (\underline{\nabla u})^T \right]$ y: $\underline{u}(x_1, x_2, x_3)$ es el campo de desplazamiento, que indica qué desplazamiento sufre un punto del material de coordenadas x_1, x_2, x_3 (antes del desplazamiento) debido a la deformación del material piezoeléctrico por la acción del campo.

Suponemos en primer lugar que se aplica un voltaje (y por tanto un campo eléctrico) entre las caras 1. El campo tiene

entonces la forma: $\underline{E} = \begin{bmatrix} E_1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ y según $\varepsilon_{jk} = E_i d_{ijk}$ el gradiente de desplazamiento es: $\underline{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_1 d_{123} \\ 0 & E_1 d_{123} & 0 \end{bmatrix}$

De las componentes de la diagonal, p.ej. 2,2 y 3,3 se obtiene¹:

$$\frac{\partial u_2}{\partial x_2} = 0 \Rightarrow u_2(x_2, x_3) = f_2(x_3)$$

$$\frac{\partial u_3}{\partial x_3} = 0 \Rightarrow u_3(x_2, x_3) = f_3(x_2)$$

De las componentes fuera de la diagonal, por ejemplo de la 2,3 se obtiene: $\frac{\partial u_3}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} = 2E_1 d_{123}$

Puesto que el segundo miembro es una constante, y los desplazamientos son funciones de variables diferentes, el único modo de satisfacer es que las funciones sean lineales en sus variables y que la suma de sus derivadas sea: $2E_1 d_{123}$

Supongamos de momento que las dos derivadas son iguales, es decir: $\frac{\partial u_3}{\partial x_2} = \frac{\partial u_2}{\partial x_3} = E_1 d_{123}$

¹ consideramos sólo dos componentes para facilitar la representación de los resultados que se van a obtener, es decir, trabajamos en un plano cartesiano de ejes coordenados 2, 3. La argumentación para cualquier otro par de ejes o para 3 dimensiones es análoga.



Problema 08_06_03

lo que implica:

$$u_2(x_2, x_3) = f_2(x_3) = \varepsilon_{23}x_3 + C_2$$

$$u_3(x_2, x_3) = f_3(x_2) = \varepsilon_{23}x_2 + C_3$$

Las constantes de integración se pueden determinar imponiendo las coordenadas de un punto; por ejemplo en este caso el origen está fijo, es decir, su desplazamiento es nulo:

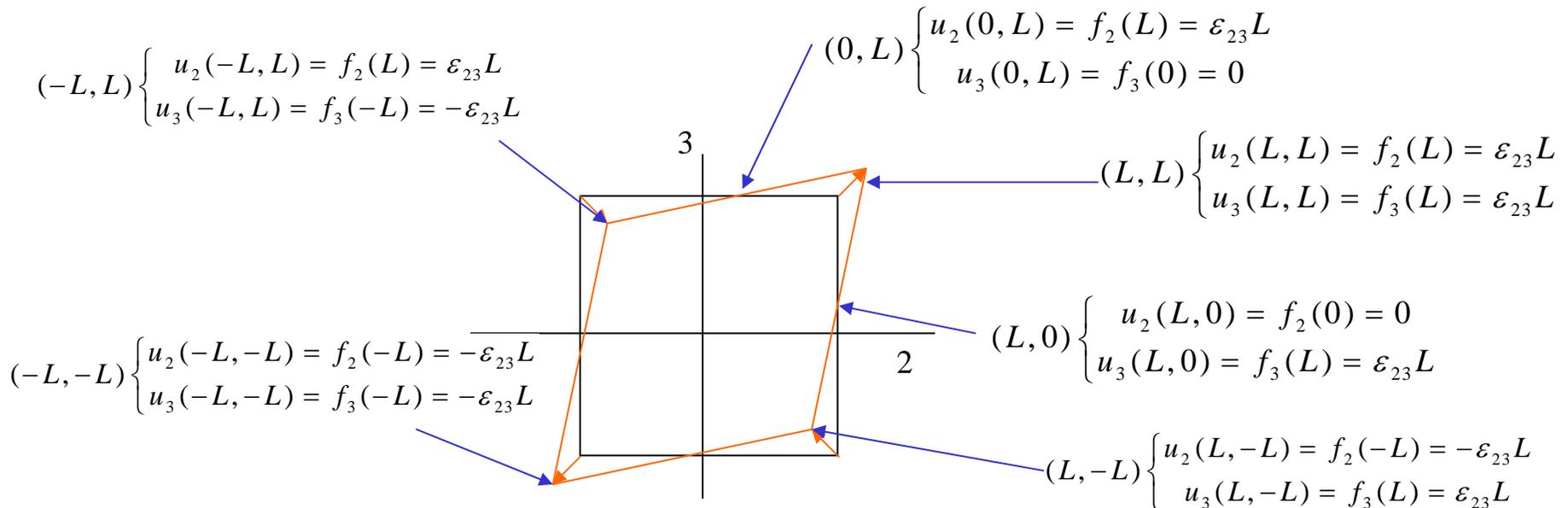
$$u_2(0, 0) = f_2(0) = C_2 = 0$$

$$u_3(0, 0) = f_3(0) = C_3 = 0$$

$$u_2(x_2, x_3) = f_2(x_3) = \varepsilon_{23}x_3$$

$$u_3(x_2, x_3) = f_3(x_2) = \varepsilon_{23}x_2$$

Este es por tanto el campo de desplazamiento que produce la aplicación de un campo eléctrico en dirección 1 al piezoeléctrico. Su significado geométrico es sencillo: para visualizarlo, representemos los desplazamientos que sufren algunos puntos escogidos de una figura geométrica simple (un cuadrado, por ejemplo):



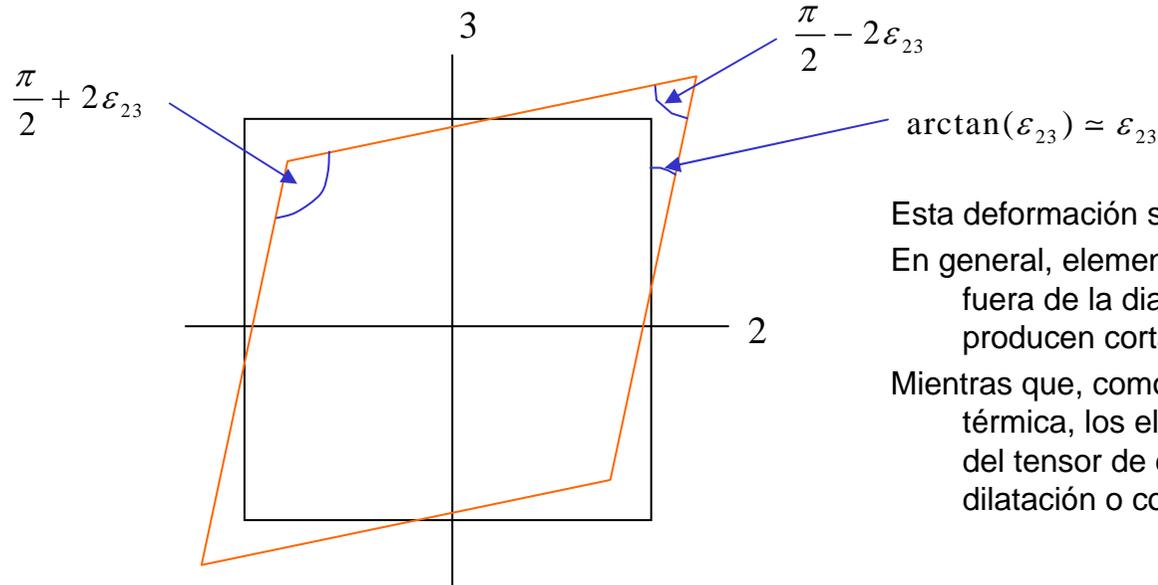
1 consideramos sólo dos componentes para facilitar la representación de los resultados que se van a obtener, es decir, trabajamos en un plano cartesiano de ejes coordenados

2, 3. La argumentación para cualquier otro par de ejes o para 3 dimensiones es análoga.



Problema 08_06_03

Es decir, un cuadrado se distorsiona y adquiere la forma de un paralelogramo cuyos ángulos son:



Esta deformación se denomina de **cortadura pura**.

En general, elementos que se encuentran en la posición i,j fuera de la diagonal del tensor de deformación producen cortadura en el plano $i-j$.

Mientras que, como se muestra en el prob. de expansión térmica, los elementos en la posición i,i de la diagonal del tensor de deformación corresponden a una dilatación o contracción en la dirección del eje i .

por tanto el ZnS sí es adecuado para producir desplazamientos del piezoeléctrico. En particular,

- polarizando (sometiendo a un campo eléctrico) en dirección 1, se produce cortadura en el plano 2-3
- polarizando (sometiendo a un campo eléctrico) en dirección 2, se produce cortadura en el plano 1-3
- polarizando (sometiendo a un campo eléctrico) en dirección 3, se produce cortadura en el plano 1-2

Volviendo a la integración de $\frac{\partial u_3}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} = 2E_1 d_{123}$ podemos ahora repartir asimétricamente las derivadas, es decir en el caso más general:

$$\frac{\partial u_3}{\partial x_2} = E_1 d_{123} + C \quad \frac{\partial u_2}{\partial x_3} = E_1 d_{123} - C$$

$$u_2(x_2, x_3) = f_2(x_3) = \epsilon_{23} x_3 - C x_3 + C_2$$

$$u_3(x_2, x_3) = f_3(x_2) = \epsilon_{23} x_2 + C x_2 + C_3$$

La integración conduce en este caso a:



Problema 08_06_03

El campo de desplazamiento es ahora una suma (vectorial) de:

- el mismo campo de cortadura pura anterior
- un campo arbitrario de rotación rígida (la parte correspondiente a C)
- un campo arbitrario de translación rígida (correspondiente a las dos constantes de integración C_1 y C_2).

Las dos últimas componentes (rotación rígida y translación) no corresponden a un cambio de forma del piezoeléctrico y pueden tomar cualquier valor, siempre que sea consistente con las condiciones de contorno.

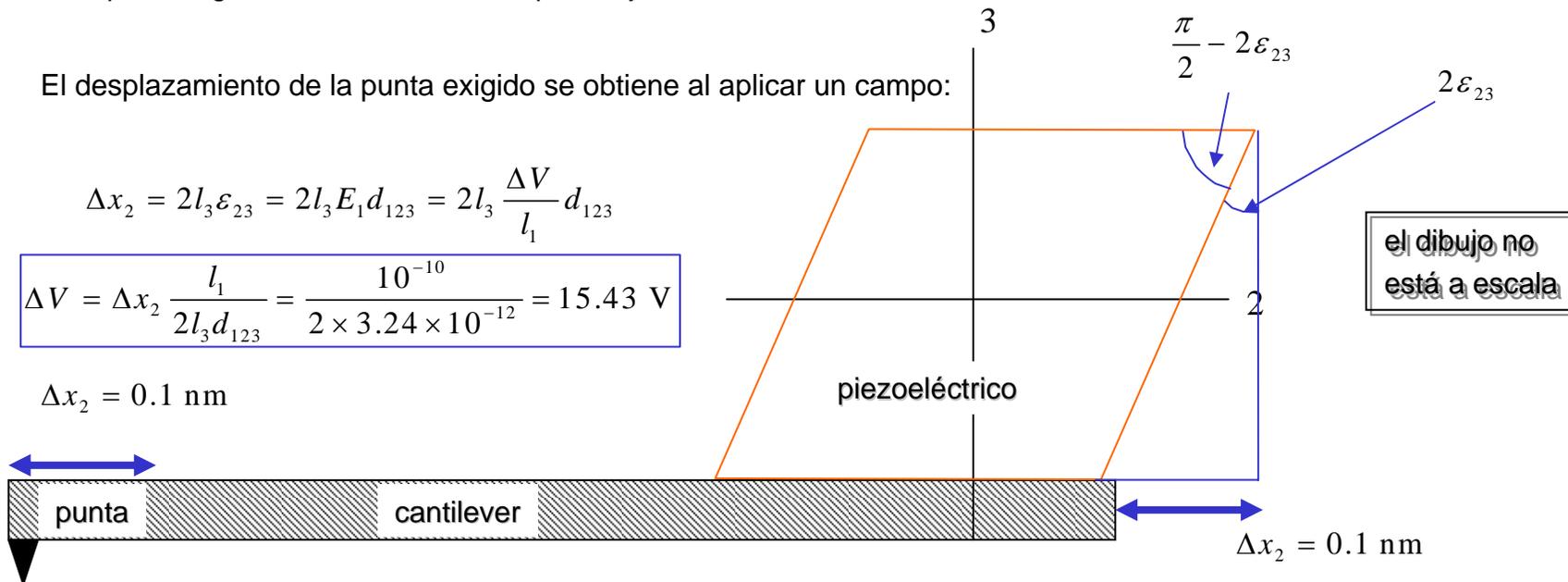
En este problema particular, las condiciones de contorno están determinadas por el hecho de que la cara 1-2 está fija. Es decir, al aplicar el campo en la dirección 1, la distorsión es la ilustrada en la página anterior, pero el lado del paralelogramo en la dirección 2 queda fijo:

El desplazamiento de la punta exigido se obtiene al aplicar un campo:

$$\Delta x_2 = 2l_3 \varepsilon_{23} = 2l_3 E_1 d_{123} = 2l_3 \frac{\Delta V}{l_1} d_{123}$$

$$\Delta V = \Delta x_2 \frac{l_1}{2l_3 d_{123}} = \frac{10^{-10}}{2 \times 3.24 \times 10^{-12}} = 15.43 \text{ V}$$

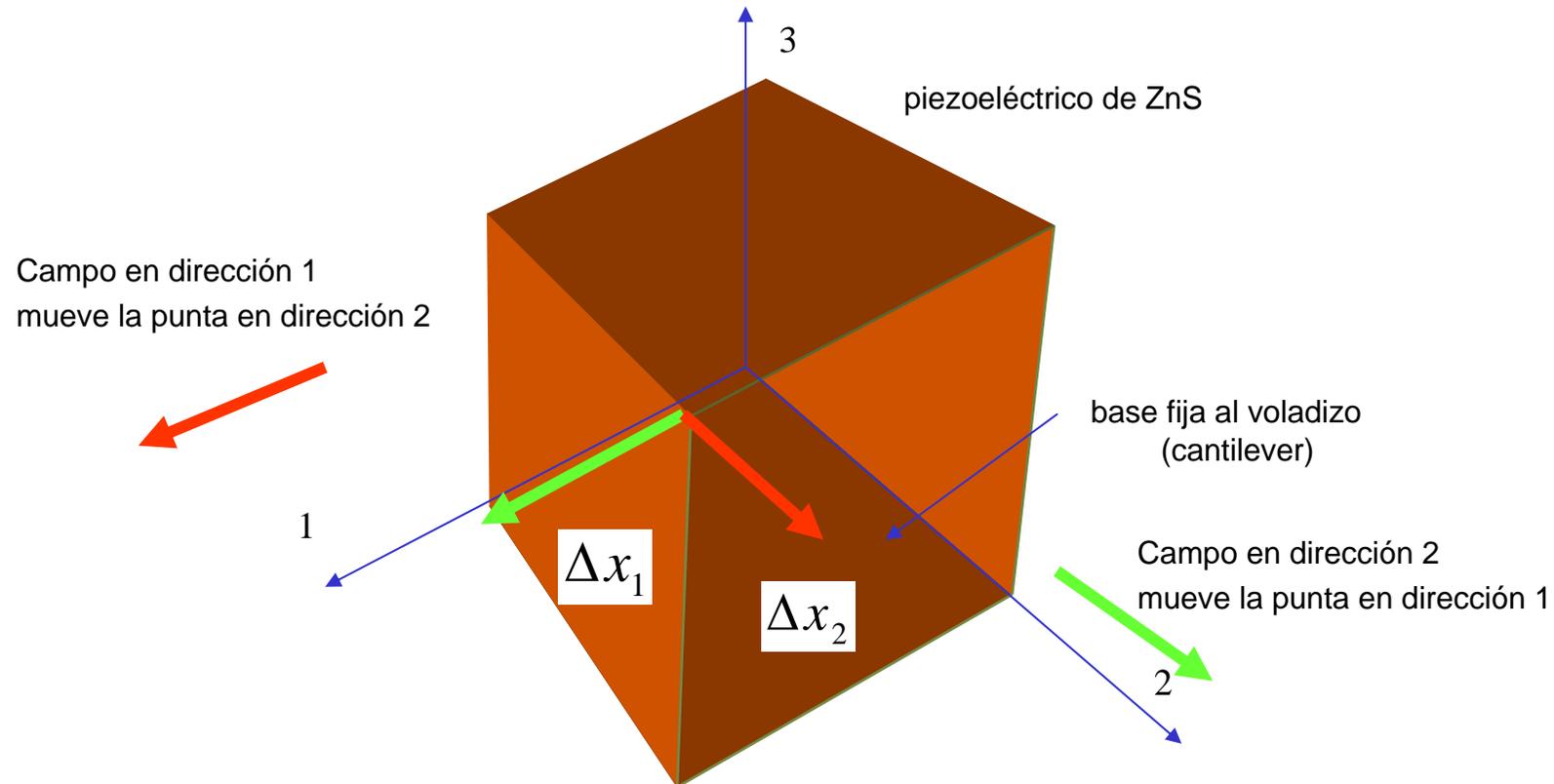
$$\Delta x_2 = 0.1 \text{ nm}$$



Nota: esta deformación + giro de modo que un lado quede fijo se denomina de **cortadura simple**.

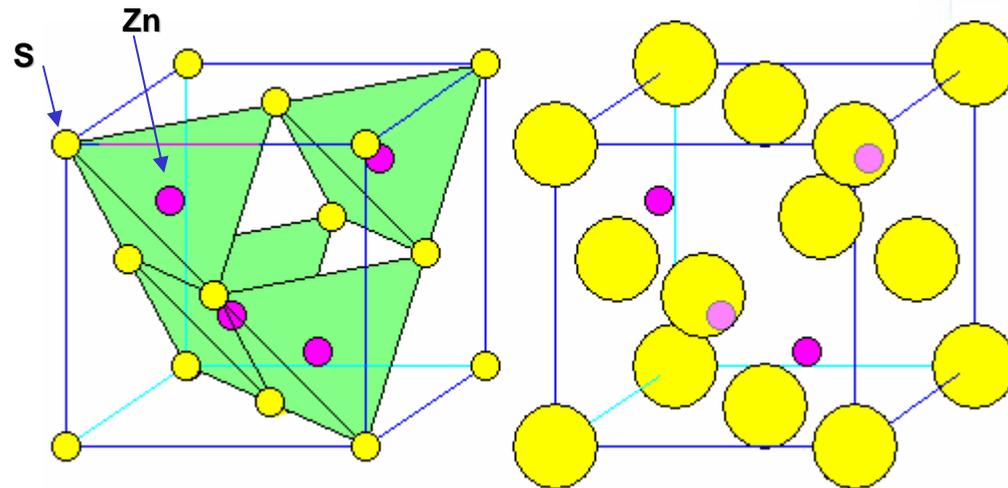
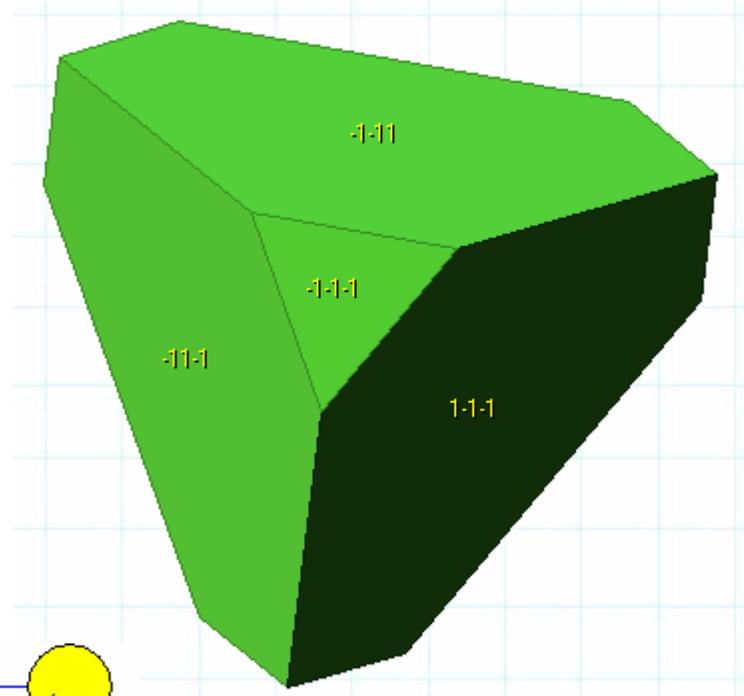
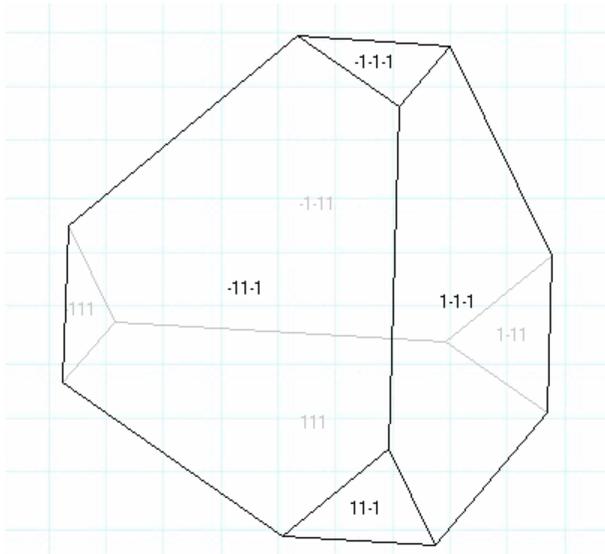
Problema 08_06_03

El desplazamiento en la dirección 1 se obtiene aplicando un campo en la dirección 2, y puesto que el módulo piezoeléctrico correspondiente a esta deformación tiene el mismo valor numérico, la diferencia de potencial necesaria es la misma.



Cuestión extra: polarizar en dirección 3 produce cortadura en el plano 1-2. Sin embargo, al estar fijada rígidamente la cara del piezoeléctrico en el plano 1-2, ésta no se puede deformar. ¿Qué efecto crees que tendrá en este caso particular aplicar un campo en la dirección 3?

Problema 08_06_03



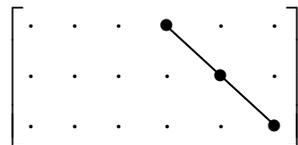
Cristales típicos y estructura cristalina de la esfalerita
¿A qué clase cristalográfica pertenece?
¿Son consistentes con los datos del problema?

Problema 08_06_03

En los cristales típicos y en la estructura cristalina de la esfalerita se identifican los elementos de simetría de la clase $\overline{43m}$

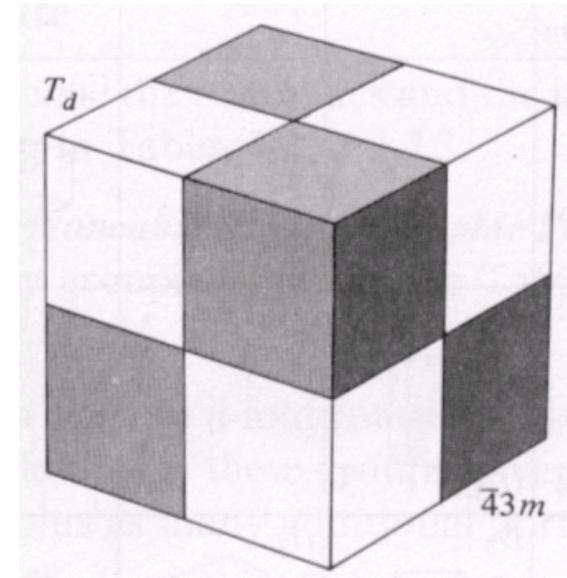
Es la clase a la que también pertenece el objeto: (tomado de la Tabla II en 03_01_01) y que también es la del tetraedro.

Para esta clase, la estructura de cualquier propiedad de 3^{er} orden es:



Es decir, sólo tiene un módulo piezoeléctrico independiente, los otros dos son iguales. Lo cual es consistente con los datos del problema:

$$d_{14} = d_{25} = d_{36} \Rightarrow d_{123} = d_{132} = d_{231} = d_{213} = d_{312} = d_{321}$$

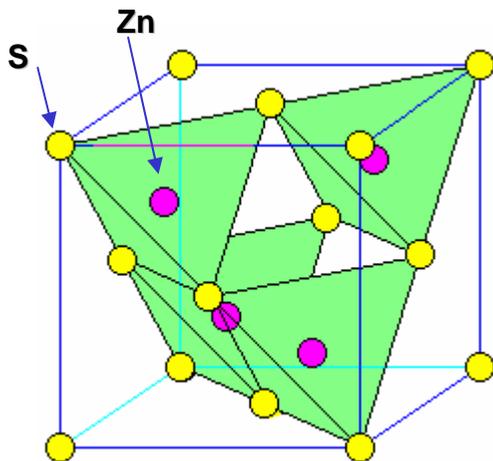


Problema 08_06_03

De la estructura de los módulos piezoeléctricos se deduce que este material sólo reacciona a esfuerzos cortantes, o bien, que bajo polarización eléctrica se deforma a cortadura.

Este comportamiento y esta estructura de la propiedad son consecuencia de la estructura cristalina del material. En ausencia de deformación, el cristal no presenta momento dipolar. Aunque los iones tienen carga parcial positiva (Zn^{++}) y negativa (S^{-}), cada uno de los cuatro tetraedros regulares (en verde en la figura) tienen momento dipolar nulo.

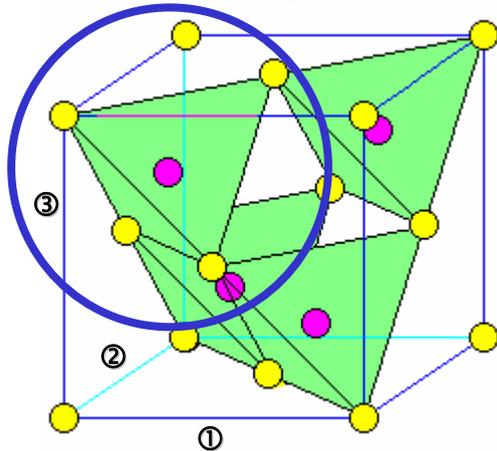
Por ejemplo, un **esfuerzo de compresión** (componente σ_{33} del esfuerzo) tiene como consecuencia a nivel molecular un acortamiento de la celda en la dirección vertical. Los tetraedros se deforman proporcionalmente y, aunque dejan de ser regulares, sin embargo su momento dipolar sigue siendo nulo por simetría.



Un **esfuerzo a cortadura** produce sin embargo una distorsión de los tetraedros que modifica las distancias entre iones y las cargas parciales. Por tanto aparece un momento dipolar molecular y macroscópico. Esta variación del momento dipolar es la causa de que la esfalerita presente props. piezoeléctricas. Y en este caso particular, sólo a cortadura.

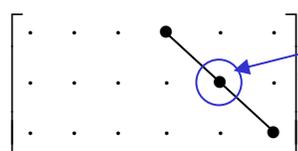
Problema 08_06_03

El gráfico de la derecha muestra la proyección sobre el plano 1-2 del tetraedro marcado con el círculo azul, antes (círculos pequeños) y después (círculos grandes) de una deformación a cortadura en el plano 1-3 de valor $\epsilon_{13}=0.15$ (el mismo efecto ocurre en los otros tres tetraedros de la celda)



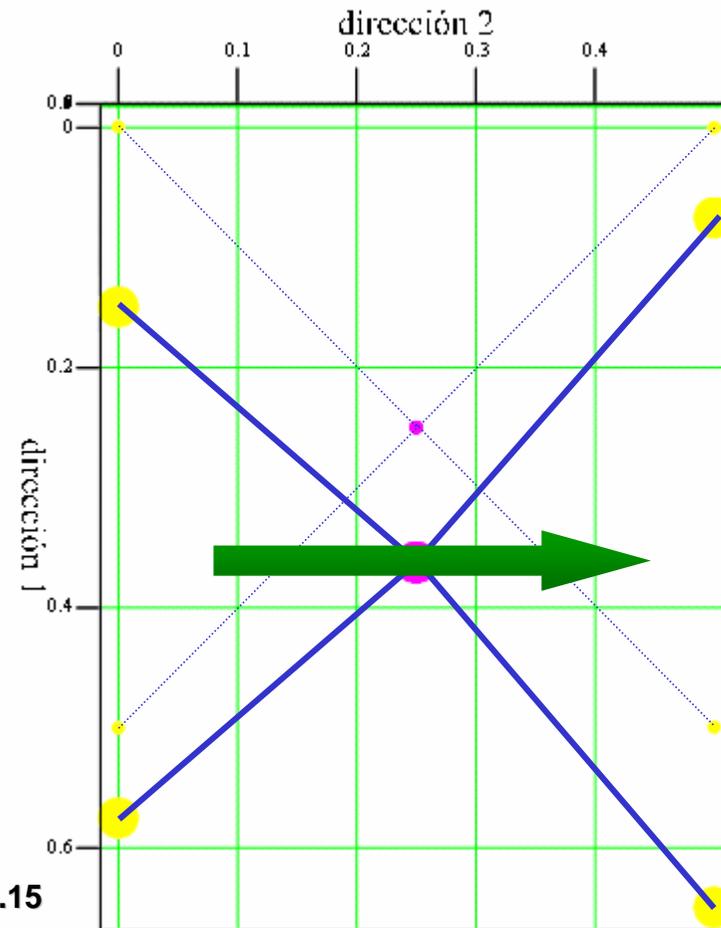
Para la deformación a cortadura, se pierde la simetría con respecto a un plano perpendicular a ② y como consecuencia de la redistribución de cargas parciales, aparece un dipolo en dirección ②.

Este comportamiento a nivel microscópico se refleja en la estructura de la matriz de módulos piezoeléctricos:



$d_{25} \neq 0 \Rightarrow$ cortadura en ①③
(5 en notación de Voigt) produce polarización en ②

- iones S^- en la estructura sin deformar
- ion Zn^{++} en la estructura sin deformar
- iones S^- en la estructura deformada con $\epsilon_{13} = 0.15$
- ion Zn^{++} en la estructura deformada con $\epsilon_{13} = 0.15$



Problema 08_06_03

Por último, es evidente que el anterior mecanismo es igualmente válido para cortadura en ①② y en ②③, como debe ocurrir en un material cúbico en el que las tres direcciones convencionales son equivalentes. De hecho, la geometría empleada en el razonamiento anterior para cortadura en ①③, puede someterse a un giro de 120° en torno a uno de los ejes ternarios (diagonales de la celda) y se obtiene la situación correspondiente a cortadura en ②①. Un giro de otros 120° respecto al mismo eje proporciona la situación correspondiente a cortadura en ③②.

Esta operación de giro (alrededor del eje ternario indicado a la derecha) es una de las 24 del grupo de simetría de la clase cristalográfica de la esfalerita, es decir, bajo las que la estructura es invariante. Esta simetría o invarianza es consecuencia de la estructura geométrica del material e implica la igualdad de los tres módulos piezoeléctricos no nulos.

Este problema es un ejemplo adecuado para entender cómo están relacionadas

- la estructura geométrica de un material
- el mecanismo molecular que explica sus propiedades (p.ej. piezoelectricidad) y
- la estructura de la matriz que representa (en notación de Voigt) dicha propiedad, y cómo una de ellas implica automáticamente las otras.

