



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Facultad de Ciencias**  
**Instituto de Investigación en Comunicación Óptica**

Caracterización de Nanoalambres de GaN y Nanolistones de Grafeno por  
Microscopia Óptica de Campo Cercano

**TESIS**

que para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Aplicadas**

PRESENTA:

**I.F. Carlos Alberto Ibarra Becerra**

**Directores de Tesis:**

Dr. Ricardo Castro García

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez

Julio de 2017

# **Caracterización de Nanoalambres de GaN y Nanolistones de Grafeno por Microscopia Óptica de Campo Cercano**

Tesis que presenta:

**I.F. Carlos Alberto Ibarra Becerra**

A la comisión integrada por:

---

Dr. Ricardo Castro García.

Asesor de Tesis

---

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez.

Asesor de Tesis

---

Dr. José Manuel Flores Camacho.

Sinodal

---

Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro.

Sinodal

# Agradecimientos

Primero que nada quiero agradecer a Dios, a la Virgen de Guadalupe y a San Juan Pablo II, a quienes me encomendaba cada día, especialmente cuando había esos exámenes que parecían interminables o esas tareas y proyectos en donde daba la impresión de que los Doctores se ponían de acuerdo para juntarlos todos al mismo tiempo.

Gracias, sin duda alguna, a mis Padres, Hermana, Abuelitos y Familia, ya que sin su apoyo, paciencia, y sabiduría, al momento de darme consejos y guiarme cuando me salía del redil, no estaría escribiendo éstas líneas y mucho menos en donde me encuentro en ahora.

A todas (os) las (os) Doctoras (es) del IICO y de la Facultad de Ciencias que supieron como inculcarnos el conocimiento necesario para alcanzar todo lo que nos propusiéramos. En especial gracias al Dr. Ricardo Castro García y al Dr. Luis Felipe Lastras Martínez por su orientación y por la oportunidad recibida de continuar con el estudio de un posgrado después de terminar la carrera de Ingeniería en Física.

Así como a los Dres. José Manuel Flores Camacho y Raúl Balderas Navarro, por sus excelentes recomendaciones para diferentes cuestiones, tanto de temas incluidos dentro de ésta misma Tesis como escolares, laborales e inclusive personales.

A mis amigos de generación que hemos venido caminando juntos, dentro de éste recinto del saber llamado Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, desde hace ya seis años, y a quienes se unieron uno después, que, cómo siempre les he dicho somos una combinación de dos generaciones, una sola... Gracias por ayudarme cuando no entendía alguna tarea, tema o proyecto; por las fiestas, ya que con ellas poco a poco he salido de mi zona de confort y he entendido que con ello se pueden alcanzar las mejores cosas; por los ratos de desestrés en el punto de reunión común en el que se volvió cierto cubículo; principalmente por su paciencia, por soportarme y tolerarme en algunos de mis peores momentos; y sobre todo por todo lo aprendido de ustedes a lo largo de todo éste tiempo. Milfits y UnIICOrnios.

A todos y cada uno de ustedes, sinceramente, muchas gracias.

# Índice

Índice	I
Resumen	XII
<b>Capítulo 1.</b> Introducción general	1
1.1. Motivación	
1.2. Hipótesis	2
1.3. Alcance	3
1.4. Objetivo	
1.5. Estructura de Capítulos	
<b>Capítulo 2.</b> La Microscopia Óptica de Campo Cercano como derivación de la Microscopia de Escaneo por Punta: Formalismos e Introducción	5
2.1. Microscopia de Escaneo por Punta: Aspectos históricos y rasgos particulares	
2.2. Microscopia de Fuerza Atómica en sistemas de microscopia conjunta	6
2.2.1. Detección de fuerzas características e imágenes	8
2.2.1.1. Fuerzas habituales presentes en el proceso de escaneo	
2.2.1.2. Detección de fuerza y generación de imágenes en sistemas duales: NSOM/AFM	10
2.2.2. NSOM/AFM	12
2.2.3. Aislamiento de vibraciones en el sistema	14
2.3. Origen de la Microscopia Óptica de Campo Cercano (NSOM/SNOM)	15
2.4. Introducción a la instrumentación NSOM/AFM en equipo MV2000 de Nanonics©	21
2.4.1. Retroalimentación tipo tapping mode	22
2.4.2. Retroalimentación tipo STM	24

<b>Capítulo 3. Microscopia Óptica de Campo Cercano (NSOM)</b>	<b>25</b>
3.1. Instrumentación en NSOM	28
3.2. Escaneo $X - Y - Z$	29
3.3. Métodos oscilatorios de retroalimentación	31
3.3.1. Retroalimentación tipo shear-force o por esfuerzo de corte	32
3.3.2. Retroalimentación tipo tapping mode o modo de golpeteo	34
3.4. La teoría detrás de la técnica	39
3.4.1. Fundamentos de nanofotónica	40
3.4.2. Campo cercano y Campo Lejano	41
3.4.3. Difracción	45
3.4.4. Difracción de Fraunhofer y Difracción de Fresnel	50
3.4.4.1. Difracción de Campo Cercano a través de un orificio o apertura	
3.4.4.2. Descripción de Fresnel del campo de difracción	52
3.4.4.3. Difracción a través de una apertura circular	54
3.4.4.4. Difracción en el Campo Cercano	56
3.4.4.5. La estructura de Campo Cercano alrededor de la apertura con dimensiones de sublongitud de onda	57
3.4.4.6. Cálculos de la estructura de campo	58
3.4.4.7. Dependencia con la distancia $z$	60
3.4.5. Análisis de Fourier en el Campo Cercano	61
3.4.6. Cálculo de la energía transferida al detector	65
<b>Capítulo 4. Procedimientos experimentales</b>	<b>67</b>
4.1. Configuraciones en NSOM	
4.1.1. NSOM en modo Colección	
4.1.2. NSOM en modo Reflexión	70
4.1.3. NSOM en la actualidad y tópicos de relevancia	72
4.2. Entorno de trabajo	75
4.2.1. Equipo MultiView2000 de compañía NANONICS©	76
4.3. Muestras estudiadas: Historia, método de crecimiento, y características, aplicaciones y propiedades	86

A.	<i>Nanoalambres (Nanowires, NWs, por su nombre y siglas en inglés) de Nitruro de Galio (GaN)</i>	
-	<i>Historia</i>	
-	<i>Método de crecimiento</i>	87
-	<i>Características, aplicaciones y propiedades</i>	89
B.	<i>Nanolistones de Grafeno (Nanoribbons, GNRs, por su nombre y siglas en inglés)</i>	90
-	<i>Historia</i>	
-	<i>Método de crecimiento</i>	91
-	<i>Características, aplicaciones y propiedades</i>	92
4.4.	Manejo, tratamiento e interpretación de imágenes y datos	94
4.4.1.	Softwares de especialización	95
4.4.1.1.	WSxM	
4.4.1.2.	Gwyddion	97
<b>Capítulo 5.</b>	<b>Análisis y discusión de resultados</b>	99
A.	<i>Nanoalambres de Nitruro de Galio</i>	
B.	<i>Nanolistones de Grafeno</i>	109
	<i>Muestra FG163R</i>	110
	<i>Muestra FG166R</i>	112
	<i>Muestra FG166L</i>	114
	<i>Muestra FG271</i>	116
	<i>Muestra FG272</i>	117
<b>Capítulo 6.</b>	<b>Conclusiones</b>	120
6.1.	Conclusiones	
6.2.	Trabajo a futuro y comentarios finales	122
<b>Anexo A.</b>	<b>Muestras estudiadas durante el Trabajo de Tesis</b>	125
A1.	Microcavidad óptica semiconductor	
A2.	Nanoplacas de Diselenuro de Tungsteno (WSe <sub>2</sub> )	129
A3.	Nanopartículas de plata	132

<b>Anexo B. Ecuaciones en relación a la Microscopia Óptica de Campo Cercano</b>	137
B1. Ecuación de Helmholtz-Kirchhoff	
B2. Fórmula de Green	139
B3. Simetría Radial en sistemas ópticos	140
<b>Anexo C. Puntas en NSOM</b>	142
C1. Fabricación de la punta de fibra óptica	143
C1.1. Método de tracción o estiramiento	144
C1.2. Método por grabado de menisco	145
C1.3. Método por ataque químico selectivo	147
C2. Recubrimientos metálicos en puntas	148
C2.1. Método recubrimiento por evaporación al vacío	149
C2.2. Método recubrimiento con plasmas	150
C3. Mejoramiento de la sección final de la punta	151
C3.1. Método de fresado por haz de iones enfocado	
C4. Factores de limitación en el rendimiento de la punta NSOM	153
C5. Límite final en la resolución de NSOM	
<b>Referencias</b>	156

# Índice de Figuras

## Capítulo 2

- Figura 2.1.** a) Punta NSOM/AFM. b) Zoom a punta NSOM/AFM.  
Punta completa en el modo de NSOM Reflexión (arriba).  
Vértice de punta (abajo). 8
- Figura 2.2.** Gráfica Fuerza contra Separación para interacción punta-muestra. 10
- Figura 2.3.** Comparación de resoluciones ideales de una punta de alto aspecto contra una de bajo aspecto al moverse sobre una superficie idéntica, donde la primera da una mejor resolución y mejor representación real. 12
- Figura 2.4.** a) Puntas de alto aspecto de la empresa Nanonics®.  
b) Modos de NSOM/AFM.  
Técnica estándar (izq.). Método mejorado por Nanonics® (der.). 12
- Figura 2.5.** a) Punta de alto aspecto con ángulo de inclinación realizando análisis en a) una estructura tipo zanja y b) una formación tipo pared lateral. 13
- Figura 2.6.** Representación esquemática, sencilla, de aproximación del tuning fork como un resorte en el modo de retroalimentación tipo tapping mode. 23
- Figura 2.7.** Imágenes de Nanopartículas de Plata resultado de un barrido NSOM/AFM en modo Colección. AFM (izq.). NSOM (der.). 24

## Capítulo 3

- Figura 3.1.** Retroalimentación tipo tapping mode o por Tuning Fork. 31
- Figura 3.2.** Retroalimentación shear-force de punta con ángulo de doblez. 34
- Figura 3.3.** Curvas de resonancia producidas por una punta de NSOM de modo Colección. a) Curva generada para magnitud de la amplitud de resonancia. b) Curva de fase creada por un proceso automático realizado por el sistema que controla al microscopio. c) Curva generada para magnitud de la fase de resonancia. 37
- Figura 3.4.** Campo magnético  $\vec{B}$  en rojo debido al dipolo.  
La energía potencial almacenada en  $\vec{B}$  es indicativa del Campo Cercano. 42
- Figura 3.5.** Patrón de radiación extendido hacia el Campo Lejano, donde la energía útil almacenada no tiene presencia significativa. 42



<b>Figura 3.6.</b> a) Fenómeno presentado en la óptica convencional.	
b) Mismo fenómeno, ahora trasladado a la óptica de CC.	43
<b>Figura 3.7.</b> Interacciones de campo eléctrico entre la punta y la muestra durante un proceso llevado a cabo dentro del régimen de CC.	44
<b>Figura 3.8.</b> Efectos de fuente de luz coherente al pasar a través de aperturas de diferente ancho $d$ .	46
<b>Figura 3.9.</b> Distribución de la intensidad en el patrón de difracción de una fuente de luz coherente al pasar por una apertura de ancho $d$ .	47
<b>Figura 3.10.</b> Difracción de Campo Lejano ocasionada por orificio.	51
<b>Figura 3.11.</b> Campo de difracción de Fresnel.	53
<b>Figura 3.12.</b> Patrón de Airy de intensidad.	55
<b>Figura 3.13.</b> Perfiles iso-energéticos de una onda EM en el CC a) y en el CL b) de un orificio de dimensiones de sublongitud de onda.	56
<b>Figura 3.14.</b> Transmisión de una onda EM plana a través de una apertura de sublongitud de onda en una pantalla perfectamente conductora.	58
<b>Figura 3.15.</b> Campo eléctrico a) y magnético b) en la apertura. Pohl, Ref. [28].	59
<b>Figura 3.16.</b> Difusión de la densidad de potencia transmitida (promedio del componente en la dirección $z$ del vector de Poynting: a) en el plano de polarización; b) en el plano perpendicular. Leviatan, Ref. [27].	60
<b>Figura 3.17.</b> Densidad de energía transmitida calculada sobre eje vs distancia normalizada desde el centro de la apertura de radio $a = \lambda/100$ . Dürig, Ref. [30].	61
<b>Figura 3.18.</b> Espectro espacial de la intensidad transmitida a través de una apertura circular a incidencia normal, en la aproximación de campo constante: 1. En el plano del orificio; 2. En $z = a/\pi$ ; 3. En $z = a/2$ ; 4. En $z = a$ .	63
<b>Figura 3.19.</b> Espectro bidimensional de Fourier de los dos componentes del vector de campo eléctrico en un punto $M(x, y)$ en el orificio. Van Labeke, Ref. [33].	64
<b>Figura 3.20.</b> Extensión de las altas frecuencias dentro del Campo Cercano.	65
<b>Figura 3.21.</b> Transformación recíproca de una onda evanescente dentro de un modo de propagación debido a difracción en una apertura de sublongitud de onda.	65

## Capítulo 4

<b>Figura 4.1.</b> <i>Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo Colección.</i>	68
<b>Figura 4.2.</b> <i>Configuración NSOM modo Colección, acercamiento.</i>	68
<b>Figura 4.3.</b> <i>Configuración de NSOM en modo Colección dentro del laboratorio.</i>	70
<b>Figura 4.4.</b> <i>Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo Reflexión.</i>	70
<b>Figura 4.5.</b> <i>Configuración NSOM modo Reflexión.</i>	71
<b>Figura 4.6.</b> <i>Configuración de NSOM en modo Reflexión dentro del laboratorio.</i>	72
<b>Figura 4.7.</b> <i>Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo transmisión.</i>	72
<b>Figura 4.8.</b> <i>Sección del Laboratorio de Espectroscopia II correspondiente al área donde se implementó la Microscopia óptica de Campo Cercano.</i>	75
<b>Figura 4.9.</b> <i>Partes conformantes del cabezal MultiView 2000.</i>	77
<b>Figura 4.10.</b> <i>Escáner superior del equipo MV2000, visto por debajo.</i>	77
<b>Figura 4.11.</b> <i>Montura de punta del equipo MV2000.</i>	77
<b>Figura 4.12.</b> <i>Escáner inferior del equipo MV2000, visto desde arriba.</i>	78
<b>Figura 4.13.</b> <i>Microscopio Olympus del sistema MV2000 de Nanonics.</i>	78
<b>Figura 4.14.</b> <i>Controlador SPMH, panel frontal.</i>	79
<b>Figura 4.15.</b> <i>Operador piezoeléctrico HV, panel frontal.</i>	79
<b>Figura 4.16.</b> <i>Adaptador de bajo voltaje, panel frontal.</i>	80
<b>Figura 4.17.</b> <i>Dispositivo DT, panel frontal.</i>	80
<b>Figura 4.18.</b> <i>Dispositivo TANK, panel frontal.</i>	81
<b>Figura 4.19.</b> <i>Contador y fuente de alimentación, panel frontal.</i>	81
<b>Figura 4.20.</b> <i>Detector APD.</i>	82
<b>Figura 4.21.</b> <i>Panel frontal de programa NWS11 con ventana de selección de dirección IP para comunicación con dispositivo TANK.</i>	82
<b>Figura 4.22.</b> <i>Secciones aplicadas para la elaboración de escaneos de muestras.</i>	84
<b>Figura 4.23.</b> <i>Escaneo y obtención de imágenes para muestra de Vanadio.</i>	85
<b>Figura 4.24.</b> <i>a) PGain bajo. b) PGain alto.</i>	85
<b>Figura 4.25.</b> <i>a) IGain bajo. b) IGain alto.</i>	86

## Capítulo 5

<b>Figura 5.1.</b> <i>Muestra M9440 con escala 250nm. AFM (izq.). NSOM (der.).</i>	100
<b>Figura 5.2.</b> <i>Muestra M9440 con escala 1.0µm. AFM (izq.). NSOM (der.).</i>	100
<b>Figura 5.3.</b> <i>Perfil un solo nanowire. AFM (izq.). Perfil y medidas (der.).</i>	101
<b>Figura 5.4.</b> <i>Perfil un solo nanowire. AFM (izq.). Perfil y medidas (der.).</i>	101
<b>Figura 5.5.</b> <i>Perfil un solo nanowire. NSOM (izq.). Perfil y medidas (der.).</i>	102
<b>Figura 5.6.</b> <i>Perfil un solo nanowire. NSOM (izq.). Perfil y medidas (der.).</i>	102
<b>Figura 5.7.</b> <i>Simulación de Nanowire de GaN. Vista superior con cara hexagonal (izq.). Vista lateral posición horizontal (der.).</i>	105
<b>Figura 5.8.</b> <i>Muestra M9440 con escala 300nm vista desde arriba. AFM (izq.). NSOM (der.).</i>	106
<b>Figura 5.9.</b> <i>Muestra M9440 con escala 300nm vista desde arriba. AFM (izq.). NSOM (der.).</i>	106
<b>Figura 5.10.</b> <i>Perfil de la sección superior de un solo nanowire. AFM (izq.). Perfil y medidas (der.).</i>	107
<b>Figura 5.11.</b> <i>Perfil de la sección superior de un solo nanowire, cambio de sección con respecto a Fig. 4.35. AFM (izq.). Perfil y medidas (der.).</i>	107
<b>Figura 5.12.</b> <i>Perfil de la sección superior de un solo nanowire. NSOM (izq.). Perfil y medidas (der.).</i>	108
<b>Figura 5.13.</b> <i>AFM de alta resolución para muestra M9440. AFM-3D ventana de 6.0 µm x 6.0 µm (izq.). Vista superior NWS, <math>\beta = 120^\circ</math>, (der.).</i>	108
<b>Figura 5.14.</b> <i>Simulación de grafeno monocapa (izq.) y grafeno bicapa (der.).</i>	109
<b>Figura 5.15.</b> <i>Muestra FG163R con escala 1.0µm. AFM (izq.). Perfil (der.).</i>	110
<b>Figura 5.16.</b> <i>Muestra FG163R con escala 1.0µm. NSOM (izq.). Perfil (der.).</i>	111
<b>Figura 5.17.</b> <i>Perfil del ancho de un GNR. NSOM (izq.). Perfil (der.).</i>	111
<b>Figura 5.18.</b> <i>Muestra FG166R con escala 1.0µm. AFM (izq.). Perfil (der.).</i>	113
<b>Figura 5.19.</b> <i>Muestra FG166R con escala 1.0µm. NSOM (izq.). Perfil (der.).</i>	113
<b>Figura 5.20.</b> <i>Perfil del ancho de un GNR. NSOM (izq.). Perfil (der.).</i>	113
<b>Figura 5.21.</b> <i>Perfil del ancho de un GNR, zona distinta a Fig. 4.45. NSOM (izq.). Perfil (der.).</i>	114
<b>Figura 5.22.</b> <i>Muestra FG166L con escala 1.0µm. AFM (izq.). Perfil (der.).</i>	115
<b>Figura 5.23.</b> <i>Muestra FG166L con escala 1.0µm. NSOM (izq.). Perfil (der.).</i>	115

<b>Figura 5.24.</b> Perfil del ancho de un GNR. NSOM (izq.). Perfil (der.).	115
<b>Figura 5.25.</b> Muestra FG271 con escala 4.0 $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). Perfil (der.).	116
<b>Figura 5.26.</b> Muestra FG271 con escala 4.0 $\mu\text{m}$ . NSOM (izq.). Perfil (der.).	117
<b>Figura 5.27.</b> Muestra FG272 con escala 6.0 $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). Perfil (der.).	118
<b>Figura 5.28.</b> Muestra FG272 con escala 6.0 $\mu\text{m}$ . NSOM (izq.). Perfil (der.).	118

## **Anexo A**

<b>Figura A1.1.</b> Diseño de microcavidad óptica semiconductor.	126
<b>Figura A1.2.</b> Muestra MC con escala 600nm y ventana 3.0 $\mu\text{m}$ x 3.0 $\mu\text{m}$ . AFM con filtro Flatten (izq.). AFM con filtro PopCorn (der.).	127
<b>Figura A1.3.</b> Muestra MC con escala 600nm y ventana 3.0 $\mu\text{m}$ x 3.0 $\mu\text{m}$ . NSOM con filtro Flatten (izq.). NSOM con filtro PopCorn (der.).	127
<b>Figura A1.4.</b> Muestra MC con escala 600nm y ventana 3.0 $\mu\text{m}$ x 3.0 $\mu\text{m}$ . NSOM con filtro Flooding (izq.). NSOM Flooding 3D (der.).	128
<b>Figura A1.5.</b> Perfil de NSOM Flooding 3D, Fig. A1.4 (der.).	128
<b>Figura A1.6.</b> Muestra Nanoplacas de WSe <sub>2</sub> con escala 6.0 $\mu\text{m}$ y ventana 30 $\mu\text{m}$ x 30 $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). NSOM (der.).	130
<b>Figura A1.7.</b> Perfiles muestra Nanoplacas de WSe <sub>2</sub> . AFM (izq.). NSOM (der.).	130
<b>Figura A1.8.</b> Muestra Nanoplacas de WSe <sub>2</sub> con escala 15.0 $\mu\text{m}$ y ventana 75 $\mu\text{m}$ x 75 $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). NSOM (der.).	131
<b>Figura A1.9.</b> Perfiles muestra Nanoplacas de WSe <sub>2</sub> . AFM (izq.). NSOM (der.).	131
<b>Figura A1.10.</b> Muestra Nanopartículas de plata sobre vidrio con zoom, escala 180nm. AFM (izq.). Perfil (der.).	133
<b>Figura A1.11.</b> Muestra Nanopartículas de plata sobre vidrio con zoom, escala 180nm. AFM (izq.). Perfiles en las diferentes zonas marcadas (der.).	133
<b>Figura A1.12.</b> Muestra Nanopartículas de plata sobre grafeno con escala 600nm y ventana 3.0 $\mu\text{m}$ x 3.0 $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). NSOM (der.).	134
<b>Figura A1.13.</b> Muestra Nanopartículas de plata sobre grafeno con escala 600 $\mu\text{m}$ y ventana 3.0 $\mu\text{m}$ x 3.0 $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). NSOM (der.).	135
<b>Figura A1.14.</b> Perfil AFM de muestra Nanopartículas de plata sobre grafeno, Fig. A1.14.	135

## **Anexo B**

<b>Figura B1.1.</b> <i>Esquema de propagación de onda.</i>	138
--	-----

## **Anexo C**

<b>Figura C1.1.</b> <i>Punta de fibra óptica. Estrechada (izq.) y típica o sin estrechar (der.).</i>	142
--	-----

<b>Figura C1.2.</b> <i>Estirador de micropipetas basado en láser con componentes internos.</i>	145
--	-----

<b>Figura C1.3.</b> <i>a) Proceso con remoción de cubierta de fibra antes de grabado químico. b) Proceso sin retirar la cubierta de fibra.</i>	147
--	-----

<b>Figura C1.4.</b> <i>Diferencia en técnicas de grabado para punta en NSOM.</i>	148
--	-----

<b>Figura C1.5.</b> <i>Punta de AFM convencional modificada.</i>	149
--	-----

<b>Figura C1.6.</b> <i>Recubrimiento de punta en vacío.</i>	150
---	-----

<b>Figura C1.7.</b> <i>Puntas recubiertas por aluminio.</i>	
<i>a) Punta no fresada. b) Punta fresada por método FIB.</i>	152

# Índice de Tablas

## Capítulo 2

<b>Tabla 2.1.</b> <i>Características de fábrica para puntas, por la compañía Nanonics©.</i>	14
---	----

## Capítulo 5

<b>Tabla 5.1.</b> <i>Características rugosidad. Muestra M9940 con base en AFM de Fig. 5.1.</i>	104
--	-----

<b>Tabla 5.2.</b> <i>Características rugosidad. Muestra M9940 con base en AFM de Fig. 5.2.</i>	105
--	-----

# Resumen

La tendencia de los dispositivos tecnológicos, de un tiempo hacia la actualidad, a la miniaturización, así como la curiosidad de la humanidad de saber más sobre las cosas que le rodean, en especial por las que a simple vista no es posible observar a detalle, ha conllevado al desarrollo y perfeccionamiento de técnicas de microscopía cada vez con una mejor resolución y una mayor capacidad de escala. Esto trae como resultado el poder distinguir y estudiar objetos a escala nanométrica, en el caso de aplicar una microscopía de topografía como lo es AFM (Atomic Force Microscopy, por su nombre y siglas en inglés; Microscopía de Fuerza Atómica en español), o a escala de sublongitud de onda, para la implementación de una Microscopía Óptica como la propia de Campo Cercano.

Las bases de la Microscopía Óptica de Campo Cercano comenzaron a figurar en la historia de la ciencia a partir del año 1920 cuando se llevaron a cabo los estudios propios de la teoría de tunelamiento de electrones por R. Fowler y J. Nordheim. Con ello se inició el trayecto para establecer como tal el término “Microscopía Óptica de Campo Cercano”. En 1928 E. Synge propuso un instrumento que capturaría la excitación y colección de difracción en el Campo Cercano. En 1972 E. Ash y G. Nichols demostraron la obtención de imágenes en la región de sublongitud de onda (lo que se considera como Campo Cercano) por primera vez utilizando una longitud de onda ( $\lambda_0$  o  $\lambda$ ) de 3 cm y logrando romper el límite de difracción de Abbe teniendo una resolución de  $\frac{\lambda_0}{60}$ . Durante la década de 1980 la Universidad de Cornell e IBM Zúrich, independientemente, iniciaron la época moderna de NSOM (Near-field Scanning Optical Microscopy, por su nombre y siglas en inglés; Microscopía Óptica de Campo Cercano en español) con la primicia de la construcción y demostración de microscopios de Campo Cercano operados con luz visible, siendo los primeros en obtener una resolución de sublongitud de onda y de fabricar puntas con base en fibra óptica o en cristales como el cuarzo.

Dos de los científicos que siguieron a la par sus estudios junto con los de IBM y Cornell, D. Pohl (en el año de 1984) y A. Lewis *et al* (en 1986), patentaron como tal el primer Microscopio Óptico de Campo Cercano con la aplicación de radiación visible y

consiguieron reportar los primeros resultados con una súper resolución ( $\sim \frac{\lambda_0}{10}$  o  $\sim 50$  nm) en la región del visible con longitudes de onda de entre 488 nm y 532 nm.

Aunque se había demostrado la viabilidad técnica de obtención de imágenes no limitadas por difracción y con longitudes de onda en el visible, no fue hasta 1992 que NSOM comenzó a evolucionar como un instrumento científicamente aplicable [1,6].

El compendio del presente Trabajo de Tesis pretende continuar con la línea de estudio abarcada por los anteriores investigadores realizando la aplicación de la Microscopia Óptica de Campo Cercano para ejecutar el análisis de nuevos materiales, cuyas aplicaciones van desde el mejoramiento de novedosos dispositivos electrónicos o la creación de nuevos y más rápidos artefactos, entre muchas otras; demostrando así que bajo éste tipo de microscopia se pueden observar detalles que con otro tipo no es factible alcanzar.



# Capítulo 1

## Introducción General

### 1.1. Motivación

Desde que se desarrolló la teoría de tunelamiento de electrones en la década de 1920, así como su aplicación en el área de la microscopía para la creación del microscopio STM (Scanning Tunneling Microscope por su nombre y siglas en inglés; Microscopio de Escaneo por Tunelamiento en español), las puntas, en el uso para el área de microscopía, han venido asumiendo una fuerte presencia en distintos campos como ciencia de materiales, física de semiconductores, biología, termodinámica de superficies, química orgánica, entre muchos otros [1].

El Microscopio Óptico de Campo Cercano está formado por una apertura, cuya dimensión es relativa a una magnitud de sublongitud de onda, puesta en el vértice de una punta de fibra óptica afilada, recubierta con elementos metálicos, y por un mecanismo de retroalimentación que apoya en mantener una distancia constante, de unos pocos nanómetros, entre la muestra y la punta [2].

La comunidad científica y la dedicada a la ingeniería están desarrollando dispositivos cada vez mejores, de mayor rendimiento y que ocupen menos espacio, en comparación con los que se tenían hace no más de 10 años, para agilizar y facilitar actividades en variados ámbitos en el diario transcurrir. Lo anterior implica que, debido a las características mencionadas, el tamaño vaya disminuyendo cada vez más, lo que al mismo tiempo involucra que se deba ampliar la gama de técnicas con las que se analizan y estudian dichos mecanismos novedosos y los nuevos materiales que los integran.

Es por ello que, valiéndose del alcance de la tecnología en la actualidad, se lleva a cabo el presente Trabajo con la finalidad de trasladar a un nuevo y no invasivo procedimiento la examinación de nuevos materiales, los cuales, como se ha mencionado, pueden implementarse en nuevos dispositivos, a novedosos y más bajos niveles en la escala métrica para la obtención de características antes no conseguidas por medio de otro tipo de técnicas de microscopia.

Actualmente las aplicaciones con Microscopia Óptica de Campo Cercano se han extendido a diversos campos de la ciencia, siendo Estados Unidos y Europa dos de los exponentes más importantes en resultados y artículos con referencia a trabajos bajo ese tipo de análisis.

Arreglos experimentales con más de una longitud de onda, usando láseres entonables cubriendo el espectro desde el infrarrojo al ultravioleta y utilizando puntas con distintos recubrimientos y formas de apertura o sin ella (recubrimientos con diferentes materiales, tales como oro, plata, aluminio, cobre) han sido llevados a cabo por investigadores con el propósito de llegar a variados resultados que puedan arrojar nueva información con respecto a la que ya se posee, y los primeros datos de lo que se quiere llegar a desarrollar.

## **1.2. Hipótesis**

Empleando la técnica de Microscopia Óptica de Campo Cercano simultáneamente con una Microscopia AFM de forma no invasiva se puede hacer un acercamiento a una escala nanométrica entre punta y muestra, es posible ampliar la gama de características observables y medibles de nuevos materiales nanoestructurados así como mejorar la capacidad de análisis de una muestra en específico con la obtención de imágenes de la misma en mayor resolución y en tiempo real, con respecto y en comparación con las metodologías ya existentes.

### **1.3. Alcance**

El presente Trabajo tiene como límite el comenzar a manipular el equipo de Microscopia Óptica de Campo Cercano y dominar sus distintos modos de implementación, como lo son de Reflexión y de Colección, y con ellos realizar su aplicación en el estudio de muestras de índole variado, principalmente con procesos de crecimiento o deposición de origen químico. Además del desarrollo experimental, por el cual se constituye esta Tesis, también se abarca un análisis teórico consistente en respaldar la actividad práctica realizada.

### **1.4. Objetivo**

Romper con la barrera de difracción presente en la aproximación del Campo Lejano, a la que está sujeta una amplia gama de microscopios actuales, con la utilización de un Microscopio Óptico de Campo Cercano, para así comprobar que con un análisis bajo este tipo de microscopia no invasiva se pueden determinar rasgos propios de nuevos materiales que no habían sido posible obtener, observar y cuantificar.

### **1.5. Estructura de Capítulos**

De forma preliminar, para cada uno de los Capítulos, se realiza una descripción general de cada uno de ellos en el orden que son presentados en este Trabajo de Investigación.

Dentro del Capítulo 1 se abarca el por qué, el cómo y se establece hasta dónde se pretende llegar con la elaboración de esta Tesis, es decir, se hace una justificación fundamentada y se establece un límite para esta Investigación.

En el Capítulo 2 son explicados los orígenes que tiene la Microscopia SPM (Scanning Probe Microscopy, por su nombre y siglas en inglés; Microscopia de escaneo por punta en español) y su evolución a través de la historia, ya que es en ella donde se encuentra la base en la cual se asentó el desarrollo de la Microscopia Óptica de Campo Cercano. También es aquí donde se toma el tema de la Microscopia de Fuerza Atómica debido a que en el trabajo realizado también forma parte de los resultados obtenidos al ejecutarse ambos tipos de microscopia de manera conjunta.

Para el Capítulo 3 es presentada y explicada como tal la Microscopia Óptica de Campo Cercano, el trasfondo matemático que existe y que dio origen a ésta técnica, los modos de retroalimentación que pueden aplicarse para éste tipo de microscopios y algunos conceptos introductorios a los cálculos y análisis teórico para Campo Cercano y Campo Lejano.

El Capítulo 4 muestra la actividad experimental ejecutada. Son estudiados los procedimientos y configuraciones de NSOM posibles que se pueden hacer con el equipo que se posee dentro del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, así como el entorno de trabajo donde se llevaron a cabo las mediciones y obtención de imágenes después de los escaneos de cada una de las muestras enfatizadas analizadas. Así mismo es aquí donde se detallan los softwares de especialización que fueron empleados para hacer un tratamiento de imágenes y mejorar los resultados recabados y se hace una descripción detallada de las muestras analizadas incluidas en esta Tesis.

Dentro del Capítulo 5 se describe el Trabajo realizado además de incluir un estudio cuidadoso de cada una de las muestras enfatizadas.

Por último, dentro del Capítulo 6, son presentadas las conclusiones a las cuales se llegó posteriormente de efectuar todo lo anterior, al mismo tiempo que se menciona los posibles trabajos a futuro que abre ésta Tesis y que con algunas adecuaciones puede ser factible consumir, así como algunos comentarios finales.

Igualmente se incluyen tres Anexos. Donde el primero (Anexo A) contiene información de otras muestras estudiadas a lo largo del tiempo que abarcó ésta Investigación; mientras que el segundo (Anexo B) está conformado por una serie de ecuaciones relacionadas a la Microscopia Óptica de Campo Cercano y que debido a su relevancia fueron consideradas; por último el tercero de ellos (Anexo C) tiene información acerca de cómo es que son formadas las puntas empleadas en NSOM además de algunos métodos de recubrimiento con metales y procesos derivados de lo anterior.

# Capítulo 2

## La Microscopia Óptica de Campo Cercano como derivación de la Microscopia de Escaneo por Punta: Formalismos e Introducción

### 2.1. Microscopia de Escaneo por Punta: Aspectos históricos y rasgos particulares

Debido al desarrollo de la teoría de tunelamiento de electrones a principios de 1920 como una natural consecuencia del interés por el estudio y comprensión de la mecánica cuántica, así como su posterior aplicación en el área de la microscopía para la creación del microscopio STM, las puntas, en el uso para el área de microscopia, han venido adquiriendo una fuerte presencia para la observación de características en materiales o dispositivos en distintos campos como ciencia de materiales, física de semiconductores, biología, termodinámica de superficies, química orgánica, tecnología médica de implantes, entre muchos otros [1].

La razón por la cual, el uso de la microscopía SPM ha venido tomando auge e importancia, es que esta provee una imagen de forma tridimensional, en tiempo real, con una alta resolución espacial, de la superficie de una muestra determinada la cual es sometida a un análisis específico.

Las imágenes se basan en la detección del contacto entre la punta y la superficie. Con SPM, se pueden obtener representaciones de estructura, ya sea de su forma topográfica (AFM) o electrónica, los campos eléctricos o magnéticos, u otras propiedades locales de la superficie de la muestra. Inclusive, si la superficie de la misma es lo suficientemente limpia y delgada, se pueden llegar a observar átomos componentes de la misma [1].

Además, gracias a SPM, los inconvenientes mostrados en la aplicación de otros tipos de microscopía, como la destrucción/alteración de muestras o la utilización de condiciones particulares como la aplicación de alto vacío, por ejemplo en el microscopio SEM (Scanning Electron Microscope, por su nombre y siglas en inglés; Microscopio Electrónico de Barrido en español) o en el TEM (Transmission Electron Microscope por su nombre y siglas en inglés; Microscopio Electrónico de Transmisión en español), al momento de analizar materiales pueden ser evitados o no empleados [1].

El impacto de SPM actualmente se extiende más allá de solamente la implementación de técnicas con puntas. Al inicio el desarrollo de la tecnología de escaneo o barrido por punta esencialmente fue con la finalidad de tener un método para medir los rasgos propios de una muestra a escalas no alcanzadas en experimentos hechos con anterioridad, micrómetros por mencionar alguna frontera en el descenso de tales unidades. Pero, actualmente, existen puntas que pueden utilizarse y medir contribuciones de interacciones de índole muy sensible y por debajo de un micrómetro, por lo tanto, ahora es posible el detectar, por mencionar algunas propiedades, gradientes térmicos, fuerzas magnéticas, emisión y absorción de fotones, tensión en piezoeléctricos, reflexión óptica, entre muchas otras, con puntas muy bien localizadas, es decir, posicionadas dentro de una zona de interés muy precisa [1].

## **2.2. Microscopia de Fuerza Atómica en sistemas de microscopia conjunta**

Un gran número de aplicaciones con SPM se han desarrollado basadas en la fuerza que existe entre la punta y la superficie de la muestra. Una variedad de interacciones entre estos últimos componentes se puede medir por Microscopía de Fuerza Atómica en dependencia de la separación que existe entre ambos elementos.

Es fundamental mencionar que, durante el contacto con la muestra, la punta experimenta fuerzas repulsivas de Van der Waals. Y cuando la punta se levanta sobre la superficie, interacciones propias del rango lejano, como fuerzas eléctricas y magnéticas, son notables, al grado de dominar la interacción con la punta [1].

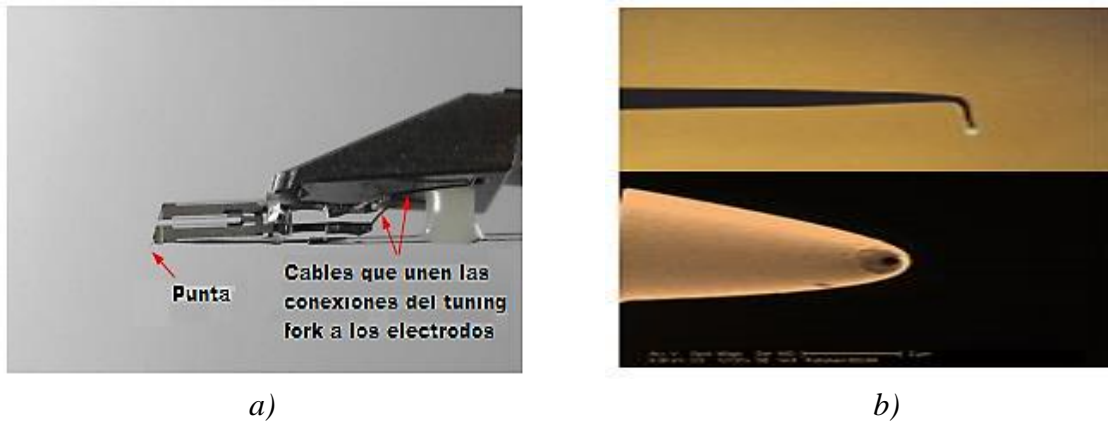
El microscopio AFM es un dispositivo con un método de trabajo derivado de SPM, y como tal tiene las peculiaridades de los métodos procedentes de dicha técnica de microscopia, además, similarmente, está diseñado para medir propiedades locales como altura, fricción, magnetismo, entre otras, con una punta. Para adquirir una imagen, SPM escanea de forma rectangular o cuadrangular con la punta sobre una muy pequeña área de la muestra examinada, generalmente elegida por el usuario microscopista, midiendo y obteniendo información, simultáneamente, de algunas de las propiedades particulares mencionadas [2].

AFM provee de un perfil tridimensional de una superficie a escala nanométrica por la medición de la fuerza entre la punta y la muestra analizada [2,3].

Haciendo referencia e introducción a los sistemas de microscopia dual, tales dispositivos permiten, como su nombre lo dice, ejecutar un par de microscopias simultáneamente, como, citando una clase, AFM y una del tipo óptico, más exactamente, Microscopia Óptica de Campo Cercano, donde, en el equipo especializado, la punta es hecha de fibra óptica adelgazada o estrechada por distintos métodos (ver Anexo C), con terminación de geometría cónica recubierta con cromo, y/u oro u otros materiales (Fig. 2.1), presentando un radio final de entre 25 nm y 100 nm; mientras que la separación entre la punta y la superficie se encuentra en un intervalo de 5 nm a 50 nm en promedio.

La resolución lateral para este tipo de microscopios es un poco baja ( $\sim 13$  nm) debido a la convolución, en comparación con los sistemas SEM, la resolución vertical puede ser de hasta 0.1 nm, en teoría [2,3].

Sin embargo, pese a lo anterior, en algunos instrumentos de Microscopia Óptica de Campo Cercano se ha podido llegar a resoluciones laterales superiores de hasta  $\sim < 5$  nm.



**Figura 2.1.** a) *Punta NSOM/AFM.*

b) *Zoom a punta NSOM/AFM. Punta completa en el modo de NSOM Reflexión (arriba).  
Vértice de punta (abajo) [5,70].*

## 2.2.1. Detección de fuerzas características e imágenes

### 2.2.1.1. Fuerzas habituales presentes en el proceso de escaneo

Un exhaustivo compendio de temas, que tratan fuerzas intermoleculares y de superficie se puede encontrar en variados tomos de la literatura actual. Las interacciones dominantes a distancias muy pequeñas entre punta y muestra en NSOM/AFM, son, como se había mencionado las propias de Van der Waals, las cuales son suficientemente fuertes para mover objetos macroscópicos como los tuning fork, sección que sostiene a las puntas para escanear en tal microscopia. Dichas interacciones intermoleculares se pueden clasificar en: Fuerza entre dos dipolos permanentes, Fuerza entre un dipolo permanente y un dipolo inducido y Fuerza entre dos dipolos inducidos instantáneamente. La primera, también conocida como “de polarización” o Fuerzas de Keesom, se refiere a moléculas que están polarizadas permanentemente (como las moléculas de agua que atraen otras moléculas de agua, u otros compuestos químicos). La segunda, “de inducción” o Fuerzas de Debye, se presenta cuando un dipolo se induce en un átomo o molécula creando así un dipolo inducido, el cual interactúa con una molécula que tiene un momento dipolar permanente. Mientras que la tercera, “de dispersión” o Fuerzas de London, es por las fluctuaciones instantáneas de electrones, las cuales ocurren a la frecuencia de la luz causando dispersión óptica [1,3,113].



En muchas situaciones, las fuerzas de lejano alcance, o de Campo Lejano, actúan junto con las de rango cercano, o de Campo Cercano, sobre la superficie. Ejemplos de interacciones de lejano alcance incluyen, por ejemplo, atracción o repulsión electrostática, corriente inducida o interacciones magnetostáticas, además de fuerzas capilares debido a la energía entre la punta y la superficie de la muestra. Cerca del plano superior de la muestra, aquellas fuerzas “lejanas” son más pequeñas debido a las interacciones de Van der Waals y usualmente contribuyen muy poco a la señal. Generalmente y por simplificación se considera que más allá de la superficie estas interacciones decaen dramáticamente al punto de considerarse despreciables [1,3].

Las relaciones generales que describen las fuerzas experimentadas por una punta sobre una superficie homogénea, para las interacciones electro y magnetostáticas, son descritas en las Ec. (2.1) y (2.2), donde  $\Delta V$  es la diferencia de potencial entre la muestra y la punta,  $C$  es la capacitancia de ambas como una función de la separación  $z$ ,  $B_{muestra}$  es el campo magnético que emana de la superficie de la muestra, y  $m$  es el dipolo magnético de la punta. Las puntas magnéticas o conductoras son necesarias para acceder a campos magnéticos o eléctricos.

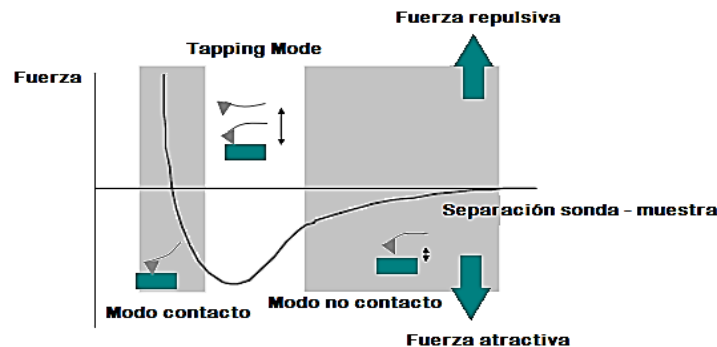
$$F_{electrostática} = -\frac{1}{2}(\Delta V)^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.1)$$

$$F_{magnetostática} = \nabla(m * B_{muestra}). \quad (2.2)$$

Las Ec. (2.1) y (2.2) son resultados y simplificaciones de todo un extenso proceso y análisis que se debe de seguir para la obtención del formalismo matemático necesario para sustentar los fenómenos físicos que se presentan en la cercanía punta-muestra, pero son suficientes para explicar el proceso del fenómeno de fuerzas que se describe. Tales interacciones propias del Campo Lejano son de gran importancia en otros métodos derivados de SPM y su respectivo análisis [1,3].

La punta experimenta predominantemente fuerzas de Van der Waals repulsivas en modo de contacto, esto conlleva a la deflexión de la punta. En tanto ésta última se mueva más allá de la superficie de la muestra las fuerzas de Van der Waals atractivas serán más dominantes (modo de no contacto), ver Fig. 2.2.

El modo Tapping, empleado en este Trabajo de Investigación, se maneja como uno en donde la punta nunca entra en contacto con la muestra, interactuando de forma permanente con las fuerzas de Van der Waals [3].



**Figura 2.2.** Gráfica Fuerza contra Separación para interacción punta-muestra [3,4].

### 2.2.1.2. Detección de fuerzas y generación de imágenes en sistemas duales: NSOM/AFM

El principio en el que subyace el proceso de obtener imágenes en NSOM/AFM, específicamente en el equipo utilizado dentro del desarrollo de la presente Tesis, es en las interacciones que se presentan entre el final de la punta montada sobre un tuning fork, ya que ellas resultan en una respuesta, señal de regreso o de retroalimentación, a través del mismo fork o, en su defecto, sensor que éste tenga.

Hay distintas formas de adquirir imágenes basadas en, principalmente, tres maneras procedentes de la que se conoce como retroalimentación del tipo AFM.

- 1) De contacto.  $< 5$  nm de separación entre punta y muestra.

Se encuentran presentes fuerzas repulsivas de Van der Waals.

Cuando la constante de resorte del tuning fork es menor que la de la superficie, este se dobla. La fuerza sobre la punta es repulsiva. Manteniendo una deflexión constante en el tuning fork (usando los ciclos de retroalimentación) las fuerzas entre punta y muestra permanecen constantes y se puede obtener una imagen de la superficie.

Ventajas: rápido escaneo, bueno para muestras rugosas, utilizado en análisis con base en fricción.

Desventajas: En ocasiones las fuerzas presentes pueden dañar o deformar muestras blandas/suaves. Sin embargo, la obtención de imágenes en líquidos es posible con éste método.

2) Contacto intermitente (tapping mode o modo de golpeteo). 5 nm – 50 nm de separación punta–muestra.

El conseguir imágenes con ésta técnica es similar al método anterior.

Sin embargo, en éste modo el tuning fork se oscila a su frecuencia de resonancia. La punta suavemente “golpea” la superficie de la muestra durante el escaneo, entrando en contacto con la superficie en la parte inferior de su oscilación. Manteniendo una amplitud de oscilación constante se conserva una interacción punta-muestra invariable y se obtiene una imagen.

Ventajas: Permite una alta resolución de las muestras que fácilmente pueden sufrir algún tipo de daño y/o presentar desprendimientos de material desde su superficie.

Desventajas: Es un poco más difícil conseguir imágenes de muestras con base líquida, se necesita un escáner cuya velocidad sea menor que los que normalmente se emplean.

La Fig. 2.3 presenta un claro ejemplo de una imagen lograda con la implementación de éste método.

3) De no contacto. > 50 nm de separación entre ambos elementos.

Se encuentran presentes fuerzas atractivas de Van der Waals.

La punta no entra en contacto con la superficie de la muestra, pero oscila sobre la capa de fluido (aire, presente comúnmente en condiciones ambiente) que existe entre ésta y la muestra durante el proceso de escaneo.

Con el uso de un ciclo de retroalimentación para monitorear cambios en la amplitud debido a las fuerzas atractivas de Van der Waals se puede medir la superficie topográfica de la muestra y así lograr formar una imagen de la misma.

Ventajas: Fuerza muy baja ejercida sobre la muestra ( $10^{-12}$  N), lo cual extiende el tiempo de vida de la punta.

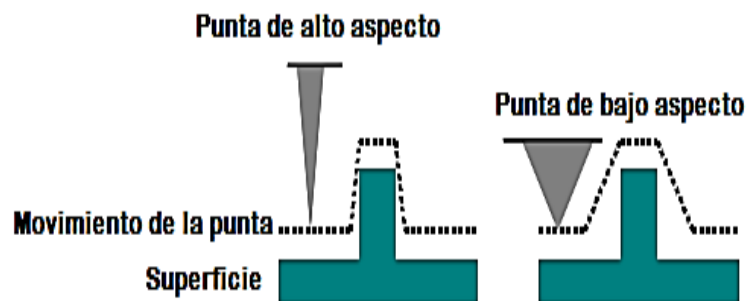
Desventajas: Tiene, generalmente, una muy baja resolución. La formación de una capa de contaminante sobre la superficie puede interferir con la oscilación. Usualmente se requiere un ambiente de ultra alto vacío (UHV) para lograr los mejores resultados [3].

### 2.2.2. NSOM/AFM

La implementación de éste tipo de microscopia conjunta puede ser enfocado para estudiar una gran cantidad de muestras (plásticos, metales, vidrios, semiconductores, e inclusive las del tipo biológico como paredes celulares y/o bacterias).

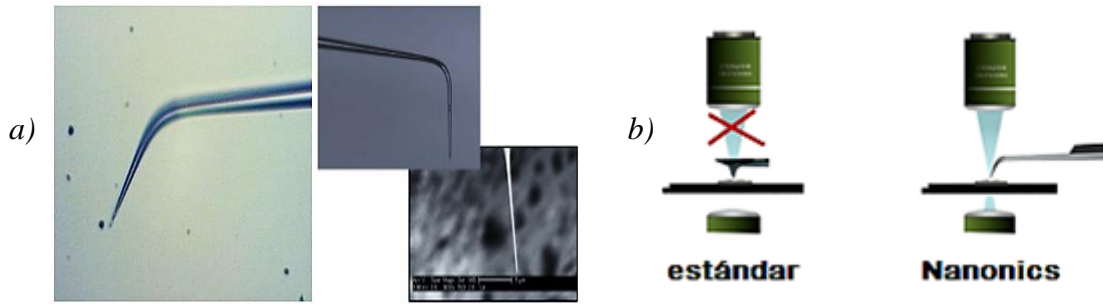
A diferencia de STM o SEM no se necesita una muestra conductiva. Sin embargo hay limitaciones en lograr la adquisición de resolución a escala atómica.

La punta física utilizada para la obtención de imágenes es del tipo estrechada o afilada, como consecuencia, una imagen solamente de AFM manifiesta en gran medida la verdadera topografía de la muestra al representar la interacción de la punta con la superficie de la muestra. Por lo tanto, la forma de terminación o aspecto de la punta, estrechada (alto), no estrechada (bajo) será de gran relevancia al momento de ejecutar un escaneo u obtención de imagen. Esto es denominado, teóricamente, como convolución de la punta, lo cual es ejemplificado gráficamente en la Fig. 2.3 [3].



**Figura 2.3.** Comparación de resoluciones ideales de una punta de alto aspecto contra una de bajo aspecto al moverse sobre una superficie idéntica, donde la primera da una mejor resolución y mejor representación real [3].

Las puntas que ofrece Nanonics©, empresa encargada de elaborar el microscopio con el que se llevó a cabo esta Tesis, van dirigidas hacia ese fin, tener una razón de alto aspecto como la mostrada en la Fig. 2.4 a), ya que, además de la razón mencionada en la Fig. 2.3, con ese tipo de puntas se puede proveer de un completo acceso óptico desde la parte superior e inferior, ver Fig. 2.4 b), para una total integración con los microscopios ópticos de diferentes tipos y para variadas aplicaciones [3,5].



**Figura 2.4.** a) Puntas de alto aspecto de la empresa Nanonics©.

b) Modos de NSOM/AFM.

Técnica estándar (izq.). Método mejorado por Nanonics© (der.) [5].

En lo que respecta a las puntas de alto aspecto que tienen un ángulo de apertura, o de doblez, pequeño, permiten el escaneo de estructuras estrechas y/o finas, como estructuras tipo zanja y paredes laterales, procedimiento esquematizado en los incisos a) y b) de la Fig. 2.5 respectivamente [5].



**Figura 2.5.** a) Punta de alto aspecto con ángulo de inclinación realizando análisis en a) una estructura tipo zanja y b) una formación tipo pared lateral [5].

Nanonics© provee al usuario final una serie de especificaciones sobre las puntas de NSOM/AFM que provee. Dichas características contienen información de importancia en relación con actividades particulares a desarrollar para las cuales se destinarán tales componentes. En la Tabla 2.1 se muestran detalladamente las descripciones dadas por el fabricante para las puntas NSOM/AFM de forma general.

Radio de punta	Estándar: 25 nm – 100 nm Súper fina: < 5 nm
Longitud de punta	50 nm – 500 nm
Ángulo de inclinación	30° – 90°
Longitud de tuning fork	50 nm – 1000 nm
Fuerza constante (basado en retroalimentación de impacto por haz láser)	De < 1 N/m a 10 N/m
Frecuencia de resonancia (basado en retroalimentación por tuning fork)	30 KHz – 40 KHz
Revestimiento	Oro (Au), Plata (Ag), Cromo (Cr), Cobalto (Co), o Níquel (Ni).

**Tabla 2.1.** Características de fábrica para puntas, por la compañía Nanonics© [5].

Cabe mencionar que las puntas para NSOM/AFM con las que se trabajó dentro del desarrollo experimental de la presente Tesis reúnen las particularidades de tener un radio de entre 25 nm y 100 nm, con una longitud aproximadamente en la media del rango de dimensiones típicas descritas en la Tabla 2.1, empleadas basadas en la retroalimentación Tapping mode con una frecuencia de resonancia de entre 34 KHz y 38 KHz y, como ya se comentó, con un revestimiento de cromo y oro.

### 2.2.3. Aislamiento de vibraciones en el sistema

La resolución deseada en las imágenes por cualquier método derivado de SPM, de forma muy ideal, es de 0.1 Å verticalmente y 1.0 Å lateralmente, lo que impone el requerimiento de que el ruido de cualquier fuente sea < 0.01 Å en z y ~0.1 Å tanto en x como en y.

Las perturbaciones mecánicas son un gran componente del ruido y es un desafío notable el reducirlas a menos de una de centésima de Angstrom (Å) en la dirección vertical.

Las vibraciones que llegan a la unión entre la muestra y la punta pueden ser originadas por la perturbación de la construcción en donde se encuentre colocado el equipo, la mesa o cámara en donde se encuentre el microscopio, así como posiblemente de los mismos componentes de éste último o provocadas por corrientes de aire.

Debido a que tanto el diseño como los buenos resultados de un microscopio basados en SPM dependen de la frecuencia de amortiguamiento o de resonancia, es útil el considerar principios básicos de aislamiento de vibraciones.

El diseño óptimo de un buen sistema antivibraciones depende de las características particulares del ambiente en que se trabaje, el lugar destinado para el equipo y el tipo de escáner empleado. El sistema de aislamiento de vibraciones debe de ser propio para cada construcción y lugar donde se coloque el microscopio, así como respectivo para las condiciones en que se tenga dicho equipo, ya que se tienen distintas particularidades propias de cada localización y pueden no ser las mismas para todos, por lo tanto, los ajustes del dispositivo antivibraciones no son iguales [1].

En el Capítulo 4 se da una explicación más a detalle de la mesa antivibraciones usada para mantener la estabilidad del sistema microscopio con el que se realizó este Trabajo de Investigación.

### **2.3. Origen de la Microscopia Óptica de Campo Cercano (NSOM/SNOM)**

La microscopía de luz convencional o de Campo Lejano es por mucho una de las más antiguas formas de microscopía.

Los métodos usuales para producir imágenes magnificadas de objetos microscópicos son familiares para todos y utilizan lentes, espejos u otros componentes ópticos similares. En el principio del desarrollo de estos métodos, se notó que el límite de la resolución espacial a la que se podía llegar estaba limitado por el fenómeno de difracción. En dicho contexto, Abbe, determinó que el límite de resolución en forma teórica, Ec. (2.3), para un lente objetivo con una apertura numérica (NA) cualquiera es aproximadamente la mitad de la longitud de onda  $\lambda$  de la luz empleada:

$$R = \frac{0.61\lambda}{NA}. \quad (2.3)$$

Por lo tanto, entonces, se estableció que la resolución de una imagen conseguida con la aplicación de los dispositivos que trabajaban con microscopía de Campo Lejano de la época estaba íntimamente relacionada con la longitud de onda de la luz utilizada [1].

Para incrementar la resolución óptica, la Ec. (2.3) sugiere que se debe utilizar una luz de longitud de onda más corta. Pero, entonces, empleando lo mencionado, se pueden presentar dificultades e inconvenientes, por ejemplo cuando se da uso a longitudes cercanas a y dentro de la región del UV (o por encima de ellas) para obtener resolución a escala nanométrica. Dichas longitudes de onda son, en ocasiones, absorbidas fuertemente por gases atmosféricos, líquidos, y de forma particular por muchos elementos y materiales con los cuales están diseñados elementos ópticos convencionales. Como resultado, se deben de emplear materiales poco usuales para elaborar elementos de laboratorio en muchos casos para evitar lo anterior, elevando los costos [1].

En referencia al uso de longitudes de onda cortas dentro de la Microscopia NSOM, es un tema que no se hondará dentro del compendio de éste Trabajo de Investigación ya que va más allá del alcance del mismo.

A veces, los experimentos de obtención de imagen deben de involucrar arreglos en ambientes de alto vacío. Hoy en día, ese tipo de ejecuciones experimentales ya no son, de hecho, comúnmente llevadas a cabo, siempre y cuando la muestra a analizar no requiera una situación que lo involucre. Desafortunadamente, la longitud de onda de luz empleada en dichos experimentos es, en ocasiones, dada por la resolución espacial en lugar de por las propiedades de la muestra. Por lo anterior es que la aspiración por obtener una alta resolución de imagen resulta, por lo tanto, en la reducción de información que puede ser adquirida. El deseo de superar las limitaciones de la óptica de Campo Lejano, y así incrementar significativamente la resolución óptica, ha llevado al desarrollo de la Microscopía Óptica de Escaneo de Campo Cercano [1].

El desarrollo de NSOM como una microscopía de escaneo por punta comenzó a principios del siglo XX. Como se mencionó en el Capítulo 1, para principios de la década de los 20 de ese siglo fue que se comenzó a construir la base de NSOM con el desarrollo de la teoría de tunelamiento de electrones y con ella el proceso de cimentar a SPM.

A finales de 1920, R. Fowler y L. Nordheim describieron por primera vez, lo que ellos mismos llamaron, emisión de electrones desde la parte superior de un metal, en donde las mismas partículas subatómicas rompen la barrera de potencial y dejan la superficie.



Fue para 1928, cuando E. Synge propuso teóricamente un instrumento de obtención de imágenes que capturaría imágenes por excitación y colección de difracción en el Campo Cercano con varios requisitos, algunos no posibles para la época [1,6].

A pesar de que E. Synge no comprendía del todo el significado de lo que actualmente se conoce como Microscopio de Campo Cercano, sus planteamientos demostraron una notable previsión dentro de los métodos y aplicaciones de instrumentación de los experimentos modernos que se desarrollan dentro de dicha región [1,6].

E. Synge también describió cómo una imagen óptica se podía realizar de manera tal que la resolución espacial no fuese limitada, en gran medida, por el fenómeno de difracción. Así mismo sostuvo la idea del uso de una fuente de luz muy delgada y pequeña, formada desde una apertura cuyas dimensiones se encontraran dentro del rango de sublongitud de onda, aproximadamente 10 nm, en una pantalla metálica conductora opaca [1,6].

Con luz incidente en la parte posterior de la apertura, se producen campos, que son literalmente confinados a una sección de área transversal determinada por las dimensiones de la apertura, en y cerca de la frontera del orificio. El confinamiento de campo ocurre solo dentro de una distancia de dimensiones cerca del diámetro de la apertura y está restringida a la región ahora conocida como Campo Cercano [1].

Mediante el manejo de la muestra en este régimen de Campo Cercano, solo la región de ésta directamente debajo, o por encima (depende del método de NSOM), de la apertura es iluminada. Por lo tanto, las propiedades ópticas de las regiones de tamaño de sublongitud de onda pueden ser fácilmente testeadas. Como expresó E. Synge, las imágenes pueden ser grabadas simplemente moviendo la apertura y la muestra relativamente una a la otra, usando un detector de un solo elemento para observar la señal óptica. Las imágenes son grabadas una a la vez. La resolución espacial de tales sistemas de imágenes de Campo Cercano es limitada por el tamaño de la apertura y la distancia a la que esté de la muestra, más que por la longitud de onda empleada.

Sin embargo, se debe agregar que a pesar de lo anterior, la longitud de onda sí juega un papel importante dentro de la obtención de imágenes de muestras cuya respuesta de reflexión sea mayor para un determinado valor del  $\lambda$  usado [1].

Además, E. Synge precisó una serie de dificultades técnicas que la construcción de un Microscopio de Campo Cercano presentaría. Se incluyeron en ellos los retos de fabricar la apertura de dimensiones diminutas, conseguir una fuente de luz suficientemente intensa, posicionar la muestra a escala nanométrica y mantener la apertura en proximidad cercana a la muestra. La propuesta, pese a ser visionaria y simple en concepto, recalando, fue mucho más allá de las capacidades técnicas de la época [6].

El concepto presentado por E. Synge fue independientemente redescubierto por numerosos científicos en varias ocasiones durante años subsecuentes. De nuevo, debido a las dificultades experimentales, el progreso fue lento para adquirir imágenes resueltas en sublongitud de onda. Fue hasta 1972, cuando E. Ash y G. Nichols, demostraron de forma concluyente la obtención de imágenes en una región de sublongitud de onda por primera vez, teniendo una resolución de Campo Cercano empleando un microscopio de barrido por apertura [1,6].

En sus estudios, emplearon un microscopio operado en la región de microondas ( $\lambda = 3$  cm) pasando a través de una punta con una apertura, pudiéndose considerar como macroscópica, de 1.5 mm y una separación hacia la muestra: una rejilla metálica que tenía la característica de ser periódica, relativamente grande. Tanto las líneas de 0.5 mm como las brechas de 0.5 mm de la rejilla se resolvieron fácilmente, demostrando una resolución de sublongitud de onda de aproximadamente un sexagésimo del periodo de la longitud de onda empleado para la formación de imágenes, es decir, ambos lograron romper el límite de difracción de Abbe con una resolución de  $\frac{\lambda_0}{60}$  [1,6].

La extensión de los conceptos de E. Synge, a longitudes de onda más cortas en el espectro visible, presentaron significativamente desafíos tecnológicos mayores (en la fabricación de la apertura y su posicionamiento) por lo que experimentos con luz visible en NSOM no aparecieron en la literatura y en la práctica hasta principios de 1980, paralelamente al desarrollo de otras microscopías de escaneo por punta.

A pesar de que su implementación es distinta en comparación con otros métodos de microscopia, NSOM utiliza instrumental similar para controlar el movimiento de la punta y la muestra. Por lo tanto, la tecnología desarrollada de escaneo por punta en ese entonces fue fácilmente incorporada en los procedimientos propios de NSOM, conduciendo al explosivo crecimiento de la Microscopía de Campo Cercano, comenzando en dicha década de finales del siglo XX [1,6].

Grupos de investigación en la Universidad de Cornell y la empresa IBM con base en Zúrich, independientemente, iniciaron la era moderna de NSOM, mientras otros grupos de investigación y científicos en solitario hicieron significativas contribuciones a ello, complementando la información que se originaba en relación con el Campo Cercano.

Ambos grupos principales fueron los primeros en construir y demostrar la operación de los Microscopios de Campo Cercano usando luz visible.

Un aspecto clave de este trabajo fue la demostración de que se podía obtener resolución en sublongitud de onda con luz visible. Pronto, tanto IBM como Cornell, se percataron de los beneficios de usar puntas afiladas con aperturas al final [1].

El grupo de Cornell produjo puntas a partir de pipetas huecas de vidrio recubiertas de aluminio tomando un enfoque algo diferente para superar las barreras tecnológicas de la obtención de imágenes en Campo Cercano en longitudes de onda visibles, utilizando litografía de haz de electrones para crear aperturas, de menos de 50 nm, en silicio y otros metales. Mientras que en IBM, en 1984, se fabricaron puntas de cristales de cuarzo en forma de varilla vía grabado químico (en HF) revestidas con metal en las que se realizó una apertura en la punta y se reportaron mediciones ópticas con un nivel de resolución debajo del límite de difracción, designando ya a la técnica como Microscopía Óptica de Campo Cercano. El equipo de IBM reclamó la resolución óptica más alta de 25 nm, o una vigésima parte de la longitud de onda de la radiación de 488 nm, utilizando una muestra de ensayo que constaba de una rejilla de línea de metal fino.

Las puntas de ambas partes permitieron que imágenes de muestras con moderada topografía (no demasiado rugosa) pudieran ser adquiridas con una muy alta resolución espacial [1,6].

En 1984 R. Pohl patentó como tal el primer Microscopio Óptico de Campo Cercano y reportó la primera microscopia de este tipo con radiación visible. Mientras que para 1986 A. Lewis consiguió los primeros resultados logrando una súper resolución en la región del visible. En ambos experimentos se alcanzaron a observar detalles de cerca de 50 nm, es decir que tenían una resolución de ( $\sim \frac{\lambda}{10}$ ) con  $\lambda$  entre 488 nm y 532 nm. Aunque el logro de imágenes no limitadas por difracción en longitudes de onda de luz visible había demostrado la viabilidad técnica del enfoque de exploración de apertura de Campo Cercano, fue hasta 1992 que la Microscopia NSOM comenzó a evolucionar como un instrumento científicamente útil y costeable [1,6,114].

La utilidad de este avance puede atribuirse principalmente al desarrollo de sistemas de retroalimentación de fuerza de corte o shear-force y al empleo de una fibra óptica monomodo como punta de NSOM, ambas adaptadas para la técnica de Campo Cercano por E. Betzig mientras trabajaba en los laboratorios AT&T Bell. Una parte importante, en cuanto a contribución a la literatura se refiere, basada en trabajos tempranos, fue la hecha por dichos laboratorios. Su trabajo incluyó el desarrollo y demostración de numerosos nuevos métodos para mejorar las imágenes y espectroscopia con NSOM, así como la ejemplificación de aplicaciones. De general importancia para todas las aplicaciones con NSOM fue el desarrollo de puntas de fibra óptica cónicas (figuras 2.1 b), 2.6 y 2.7), nuevos métodos de retroalimentación, y la demostración de que con la Microscopia Óptica de Campo Cercano se tenía una sensibilidad tal que era posible la detección de una sola molécula [1,6].

Durante el inicio de la última década del siglo XX una gran cantidad de grupos de investigación alrededor del mundo iniciaron proyectos dirigidos a desarrollar nuevos métodos para NSOM e implementarlos en estudios experimentales. Basado en el trabajo de un gran número de investigadores, los instrumentos de NSOM actualmente proveen generalmente  $< 50nm$  de resolución espacial usando luz en el rango del medio visible. La más reciente resolución práctica de puntas a base de apertura contemporáneas ha sido mostrada que se encuentra en el rango de los 12 nm, y métodos de NSOM con aperturas menores proveen una resolución en el rango de 1 nm.

Un atributo particularmente importante de los más modernos instrumentos de NSOM es su habilidad de grabar imágenes con muy alta resolución vertical ( $< 1$  nm, en condiciones ideales) de la topografía paralelamente con la propia información que el Campo Cercano pueda dar [1,6].

Modernos instrumentos de NSOM son ahora aplicados en una gran variedad de campos, incluyendo química, física, biología, ciencia de materiales, e ingeniería de alta resolución y tecnología de punta. Existe una gran gama de métodos de NSOM. Quizá los microscopios más comunes son aquellos que utilizan puntas a base de apertura. Sin embargo, muchos métodos sin apertura han sido implementados [1].

En lo que respecta a la obtención de imágenes ópticas e información espectroscópica, se puede agregar que ciertos métodos de Myriad, así como mecanismos ópticos de contraste, por mencionar algunos, han sido empleados. Es un tanto complicado dar cabida a todos los procedimientos y autores que describen la totalidad del camino seguido para que NSOM sea como se le conoce y se aplica hoy en día, por eso es que sólo se mencionan los más relevantes [1].

#### **2.4. Introducción a la instrumentación NSOM/AFM en equipo MV2000 de Nanonics©**

Para el equipo NSOM/AFM de Nanonics© las puntas a base de fibra pueden ser montadas en un tuning fork para la ejecución de una gran variedad de experimentos. Para tales puntas hay dos tipos de mecanismos de retroalimentación que pueden implementarse.

- 1) Tipo tapping mode o de modo golpeteo. Que utiliza la amplitud, frecuencia o fase del tuning fork para mantener una distancia constante entre la muestra y la punta.
- 2) Tipo STM, shear-force o por fuerza de corte. Para puntas a base de fibra con un delgado recubrimiento conductor. En este caso, la corriente de tunelamiento entre la punta y la muestra es la fuente de retroalimentación para mantener una distancia constante entre la punta y la muestra.

Con la retroalimentación tapping mode, las puntas de fibra con accionamiento de tuning fork se benefician de la retroalimentación sin láser y de una constante de resorte muy rígida que evita las inestabilidades por saltos al momento del contacto presentadas en métodos convencionales. La retroalimentación tapping mode puede usarse en todo tipo de muestras, ya sean aislantes, conductoras o semiconductoras [71].

### **2.4.1. Retroalimentación tipo tapping mode**

Con este método se emplea un tuning fork que es colocado lateralmente. Este ejerce una fuerza normal sobre la muestra, similar a la fuerza normal de interacción punta-muestra en los métodos convencionales ópticos o en el basado en láser. La oscilación del tuning fork, cuya resonancia se encuentra típicamente entre el rango de 30 kHz – 40 kHz, es accionada y posteriormente monitoreada para detectar cambios en la frecuencia, amplitud, factor de calidad y fase. Características como la geometría, las dimensiones y los materiales con los cuales esté hecho el tuning fork regularán su constante de resorte o rigidez, teniendo típicamente constantes muy altas (implicando rigidez). Actualmente los sistemas desarrollados por la empresa Nanonics© cuentan con una constante de resorte para el tuning fork de aproximadamente 20,000 N/m. El parámetro de retroalimentación para controlar la distancia muestra-punta es la amplitud, la frecuencia y la fase, ésta última en ocasiones utilizada para un control con una mejor y mayor sensibilidad [3,71].

Este método de retroalimentación es libre del uso de un láser, lo que significa que no hay interferencia con tales dispositivos o con la señal de algún experimento óptico. También, los factores de calidad típicos de los tuning fork son muy altos, aproximadamente de 11,000, proporcionando una retroalimentación ultra-sensible para poder llevar a cabo experimentos tan finos como espectroscopia de fuerza [71].

Por último, los tuning forks pueden evitar discontinuidades al acercarse a la superficie, realizando la acción comúnmente llamada como el “salto al contacto” o “modo de golpeteo”, típicamente presente en la retroalimentación basada en la deflexión de haz óptico o en puntas blandas [71].

Ahora bien, como analogía para la retroalimentación del tipo tapping mode, si se piensa al tuning fork como una especie de resorte, Fig. 2.6, se pueden aproximar dichas fuerzas involucradas en el proceso por la Ley de Hook, Ec. (2.4), por lo tanto se tendría una dependencia con la constante de resorte del tuning fork y con la distancia que haya entre la punta y la superficie de la muestra.

$$F = -k * x, \quad (2.4)$$

en la Ec. (2.4),  $F$  es la fuerza,  $k$  es la constante de resorte y  $x$  el cambio en la distancia del tuning fork con respecto a la muestra.

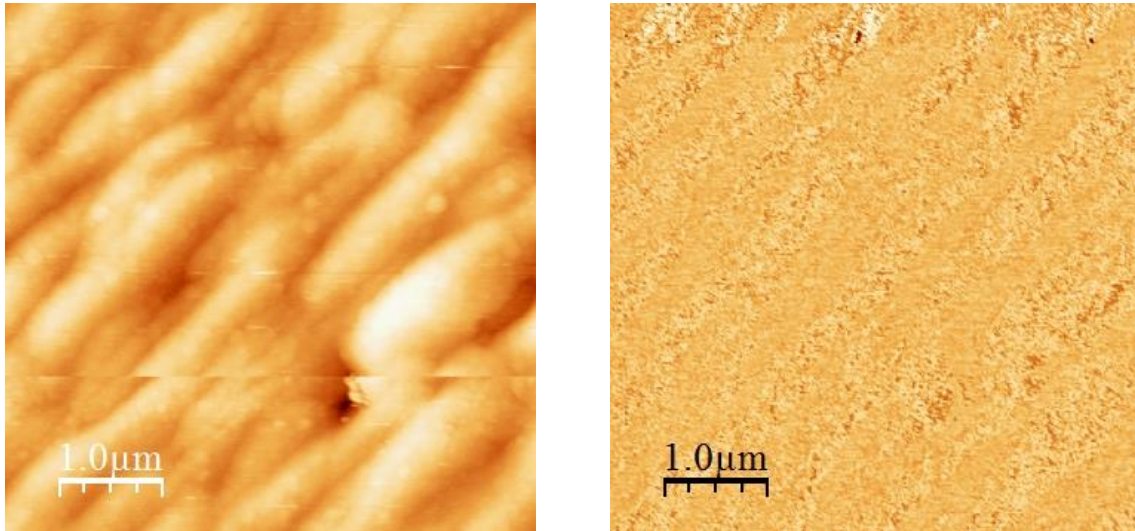


**Figura 2.6.** Representación esquemática, sencilla, de aproximación del tuning fork como un resorte en modo de retroalimentación tipo tapping mode [3,4].

Los materiales por los que generalmente están hechos los tuning fork son piezoeléctricos, que son la clase de elementos que se expanden o contraen en presencia de un gradiente de voltaje y es por ello que la posición de la punta puede modificarse, con una muy alta exactitud, según se requiera en el transcurrir y ejecución de algún proceso [2].

Las puntas de la empresa Nanonics© están típicamente hechas de Nitruro de Silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), Silicio (Si), entre otros materiales, las cuales están actualmente, como se había mencionado, recubiertas con cromo y oro. Es en el Anexo C donde se da énfasis en la realización del proceso y métodos de recubrimiento; en el Capítulo 3 se profundiza más en las descripciones de los modos de retroalimentación que ofrece Nanonics© en sus equipos de NSOM/AFM, más precisamente en el sistema MultiView 2000 con el que se llevó a cabo la sección experimental del presente Trabajo de Tesis [3].

A manera de ejemplo e introducción a los resultados de los escaneos que pueden ser logrados con el equipo de Nanonics© con el que se cuenta, en la Fig. 2.7 se presenta una imagen de Nanopartículas de plata depositadas sobre un sustrato de grafeno, la cual fue obtenida con la utilización del modo de retroalimentación tapping mode o de contacto intermitente, el cual fue el empleado a lo largo de todo éste Trabajo experimental.



**Figura 2.7.** *Imágenes de Nanopartículas de Plata resultado de un análisis NSOM/AFM en modo Colección. AFM (izq.). NSOM (der.) [4].*

#### **2.4.2. Retroalimentación tipo STM**

En la retroalimentación STM el mecanismo de retroalimentación, para mantener la distancia entre muestra y punta constante, se basa en conservar una corriente de tunelamiento invariable entre ambos componentes. Funcionalmente, esto significa que el voltaje desde el controlador SPM se aplica a la punta. La punta y la muestra se conectan a un amplificador de señal y se mide a continuación la señal de salida de dicho dispositivo. En los sistemas de Nanonics©, el cambio a la retroalimentación STM requiere un simple cambio de un solo cable, con respecto a la configuración de sus equipos habituales. Pero se debe de tener en cuenta que la retroalimentación STM sólo se puede utilizar en superficies conductoras o semiconductoras [71].



# Capítulo 3

## Microscopia Óptica de Campo Cercano (NSOM)

Uno de los principios en donde se fundamenta teóricamente un microscopio óptico limitado por difracción es el que sostiene que la resolución espacial de una imagen está condicionada por la longitud de onda de la luz incidente y por las aperturas numéricas de los objetivos y/o sistemas ópticos utilizados. El desarrollo NSOM, también denominada con frecuencia como SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy, por su nombre y siglas en inglés; Microscopia Óptica de Exploración de Campo Cercano en español), se ha logrado debido a la necesidad de tener una técnica para la obtención de imágenes que retenga los variados mecanismos de contraste proporcionados por métodos de microscopia óptica mientras que se logra una resolución espacial, más allá del límite de difracción óptica clásico, de la información topográfica de una muestra [6].

La Microscopia Óptica de Campo Cercano está clasificada dentro de un grupo instrumental mucho más amplio referido generalmente como microscopios de escaneo por punta. Todos los SPM deben su existencia al desarrollo del microscopio de tunelamiento, que fue estudiado e implementado por los personajes dedicados a la investigación, integrantes de la compañía IBM, G. Binnig y H. Rohrer en 1980 [6].

El límite teórico de resolución dentro de la metodología convencional para obtención de imágenes (200 nm a 300 nm para luz visible) fue el primer factor que impulsó la construcción de las recientes técnicas de escaneo por punta con alta resolución, tales como STM y AFM y, previamente, TEM y SEM [6].

Esas y otras técnicas relacionadas han permitido conseguir fenomenales ganancias en resolución, incluso al grado de, si las condiciones lo permiten, visualizar átomos de manera individual. Las capacidades superiores de resolución se han logrado con la aplicación de la gran variedad de mecanismos para el mejoramiento del contraste disponibles para la microscopía óptica. Además, como se ha venido mencionando, algunos métodos de microscopía exigen extremos requisitos de preparación de muestras, lo que ha limitado su aplicación en muchas áreas de estudio particularmente en investigaciones biológicas que implican mediciones dinámicas o *in vitro* [6].

El método de Microscopía Óptica de Campo Cercano combina la resolución topográfica extremadamente alta, tal como la de AFM, con la resolución temporal significativa, características de polarización, capacidades espectroscópicas, sensibilidad y flexibilidad inherentes en muchas formas de microscopía óptica. Los instrumentos comerciales más recientes de NSOM combinan dicha técnica de AFM con las capacidades de detección óptica de un microscopio óptico convencional. El diseño general de NSOM puede variar significativamente, dependiendo de los requerimientos del proyecto de investigación en particular. Al basar a NSOM en un instrumento óptico convencional, muchos de los modos ópticos familiares para obtener imágenes están disponibles en combinación con capacidades de alta resolución de Campo Cercano (CC).

Debido a lo anterior, NSOM puede generar datos topográficos o de fuerza atómica. Los dos conjuntos de datos separados (ópticos y topográficos) pueden entonces ser comparados para determinar la correlación entre estructuras físicas y contraste óptico.

La potencia real de la técnica NSOM puede basarse en esta capacidad única de combinar un conjunto de datos ópticos correspondientes a resoluciones mucho mejores de lo que es posible bajo las limitaciones de difracción de luz enfocada [6].

Aunque la familia de microscopios del tipo SPM engloba un vasto arreglo de instrumentos de especialización y de alta aplicación, su motivo operacional común es el empleo de una punta en cercana interacción con la muestra. Una punta típica de SPM tiene dimensiones de tamaño nanométrico cuyas interacciones con la muestra a analizar están caracterizadas por las propiedades específicas de la punta utilizada, normalmente denominada como punta local, y por la naturaleza de la interacción con la superficie de la muestra [6].

Debido a que se necesita de una proximidad real o contacto entre la punta y la muestra (separación menor que  $\lambda$ ) como un requisito general para lograr una resolución no limitada por difracción, la gran mayoría de todos los métodos de SPM están condicionados por el uso de un sistema de retroalimentación que precisamente controla la separación física punta-muestra. Así es como un escáner  $X - Y - Z$  (típicamente piezoeléctrico) se emplea para monitorear el movimiento de la punta sobre la muestra. [6]

Dependiendo del diseño del instrumento en particular, el escáner  $X - Y - Z$  puede ser adjuntado a la muestra o a la punta local del proceso. Si el escáner y una apertura de sublongitud de onda sobre la muestra están acoplados, entonces ésta se mueve bajo la punta fija, o viceversa, con un patrón preestablecido bidimensional, para generar una imagen punto por punto, a partir de la señal (radiación emitida en el campo óptico lejano) producida por la interacción entre ambos elementos. El tamaño del área capturada depende sólo del desplazamiento máximo que el escáner pueda producir. Una computadora simultáneamente evalúa la posición de la punta, incorporando los datos obtenidos del sistema de retroalimentación, y controla el escaneo de la punta (o muestra) y la separación punta-superficie de la muestra. La información generada como resultado del sensado de la interacción punta-muestra es colectada y guardada por la computadora durante el patrón predeterminado. El ordenador entonces procesa estos datos y los coloca en un conjunto bidimensional de información. [6]

Los conjuntos bidimensionales de datos reunidos por el instrumento NSOM son subsecuentemente compilados y desplegados como una reconstrucción tridimensional en el monitor del ordenador. El tamaño típico de la escala de las características medidas con un microscopio SPM va desde el nivel atómico (menos de un 1 nm) a más de 100  $\mu\text{m}$ . Dicha microscopia y su familia incluyen modalidades basadas en fuerza magnética y/o eléctrica, interacciones electroquímicas y/o mecánicas, capacitancia, conductancia iónica, coeficiente Hall, propiedades térmicas y/o ópticas (el mismo NSOM por ejemplo). [6]

Las técnicas de alta resolución previamente desarrolladas, tales como Microscopia de Escaneo por Electrones, de Tunelamiento, y de Fuerza Atómica, no se ven beneficiadas por la amplia gama de mecanismos de contraste disponibles para la microscopia óptica y en la mayoría de los casos sólo se limitan al estudio de las superficies. Aparte de las técnicas de mejoramiento de contraste disponibles como tinción, fluorescencia,

polarización, contraste de fase, y contraste de interferencia diferencial, los métodos ópticos tienen capacidades inherentes de resolución temporal y espectroscópica [6].

La alta resolución proporcionada por las técnicas de Microscopia por Electrones se logra a costa de mayores limitaciones en tipos de muestras aceptables e incrementa la demanda de la preparación de la misma, incluyendo requisitos de vacío, preparación de secciones delgadas para Microscopia de Transmisión, y generalmente, la aplicación de una capa conductiva para especímenes no conductores (STM en ocasiones lo necesita). Para materiales biológicos, la preparación del ejemplar a analizar es bastante rigurosa, requiriendo una completa deshidratación antes de realizar secciones o revestimientos. A pesar de que la Microscopia por Fuerza Atómica es libre de muchas de esas consideraciones al momento de analizar muestras, y puede ser aplicada al estudio de ejemplares cercanos al nivel atómico en condiciones normales de ambiente, el método no provee información espectroscópica u óptica de la muestra [6].

El método de NSOM es particularmente útil para nanotecnólogos (físicos, científicos de materiales, químicos y biólogos) quienes requieren de información con alta resolución espacial de la amplia gama de materiales encontrados en sus variadas disciplinas. Aunque se están desarrollando más nuevas técnicas de instrumentación de Campo Cercano para la obtención de imágenes con datos tridimensionales, NSOM ha sido típicamente limitado a muestras que son accesibles por una punta local, la cual es adjuntada a un cabezal de escaneo macroscópico, como había sido mencionado anteriormente [6].

### **3.1. Instrumentación en NSOM**

En un instrumento de NSOM de escaneo por apertura, la función cuantitativa de propagación de puntos en el CC puede ser evaluada mediante un perfil gaussiano cuyo valor de intensidad de  $1/e$  es del mismo orden que el radio de la apertura en la punta de NSOM. El modo de propagación de luz es principalmente evanescente (y paralelo a la superficie de la muestra) cuando el radio de la fuente de iluminación es menor que un tercio de la  $\lambda$  con la que se obtienen las imágenes.

Con el fin de lograr una resolución óptica mayor que el límite de difracción (el límite de resolución de un microscopio convencional), la punta debe de encontrarse dentro de esa región de CC. Para NSOM, la distancia de separación entre la punta y la superficie de la muestra es típicamente del orden de unos pocos nanómetros [6].

La radiación cercana a la fuente es altamente colimada dentro de la región de CC, pero después de propagarse unas pocas  $\lambda$  de distancia desde la muestra analizada, la radiación experimenta una significativa difracción, y entra al régimen de Campo Lejano (CL) [6].

Hay dos diferencias principales entre microscopía óptica (convencional) de Campo Cercano y Campo Lejano: el tamaño del área de la muestra que es iluminado, y la distancia de separación entre la fuente de radiación y la muestra. En un microscopio convencional de CL, la distancia entre la fuente de luz y la muestra es normalmente mucho mayor que la  $\lambda$  de la luz incidente, mientras que en NSOM, una condición necesaria de la técnica es que la fuente de iluminación, o el instrumento de recolección de la radiación reflejada por la muestra, esté más cerca de la misma muestra que la longitud de onda de la radiación que ilumina, por ejemplo el esquema del proceso de NSOM Colección en la Fig. 4.1 del Capítulo 4 [6].

### **3.2. Escaneo $X - Y - Z$**

En el núcleo de todas las técnicas de microscopía está el sistema de escaneo. Su diseño y funcionamiento son los principales determinantes de la resolución alcanzable al momento de escanear. El escáner debe de tener bajo ruido (bajas fluctuaciones en su posición) y capacidad de posicionarse con precisión (normalmente con un error menor a 1 nm) [6].

La precisión requerida en la colocación espacial de la punta usualmente necesita que el instrumento entero descansa sobre una mesa anti-vibraciones, o que sea suspendida por otros métodos, para eliminar las vibraciones mecánicas transferidas desde la construcción donde se ubique el instrumento hacia el mismo [6].

Electrónica de bajo ruido y amplificadores de alta tensión que tienen un amplio rango dinámico son necesarios para manejar los elementos piezoeléctricos de los sistemas posicionadores de la punta y la muestra.

Los piezoeléctricos comúnmente demandan fuentes de voltaje que provean 0 V a 150 V o  $-150$  V a 150 V para un rango completo de desplazamiento suficiente en micrómetros ( $80 \mu\text{m}$  en  $x$  por  $80 \mu\text{m}$  en  $y$ ). Es necesario el mantener la punta en una constante retroalimentación sobre la superficie de la muestra para mantener un control preciso de la misma punta ya que debe de mantenerse dentro del estrecho régimen de CC, pero evitando el contacto con la superficie. La estricta exigencia de mantener un espacio constante entre la punta y la muestra se satisface mejor empleando un sistema de control de retroalimentación en tiempo real. Las ventajas de este tipo de control de posición son numerosas. Quizás la consideración más importante es el daño que puede hacerse a la punta misma o la muestra, lo cual es inevitable si las dos partes entran en contacto. Además, es posible que la punta acumule desechos de la superficie de la muestra que se está escaneando si se realiza el contacto. Aunque es mucho menos probable, esto puede ocurrir incluso con la punta bajo control de retroalimentación, especialmente si el punto de ajuste del mismo no se elige correctamente.

Otro beneficio de operar el sistema de escaneo por punta con un control de retroalimentación es el de obtener niveles de señales ópticas precisas, eliminando las variaciones “dramáticas” causadas por la dependencia exponencial de esas señales con la separación punta-muestra. La variación exponencial del nivel de señal con el cambio de la distancia entre la muestra y la punta puede producir imágenes no deseadas que no precisamente representan la información óptica relacionada a la muestra. Un requisito crucial de las técnicas de CC es que la punta debe ser posicionada retenida dentro de unos pocos nanómetros a la superficie para obtener una alta resolución y una imagen libre de desperfectos ópticos, y esto no se logra fácilmente sin utilizar alguna forma de mecanismo de retroalimentación [6].

Variadas técnicas distintas han sido empleadas para monitorear la posición  $z$  de la punta, y su instantánea separación de la superficie de la muestra. Dichos métodos incluyen:

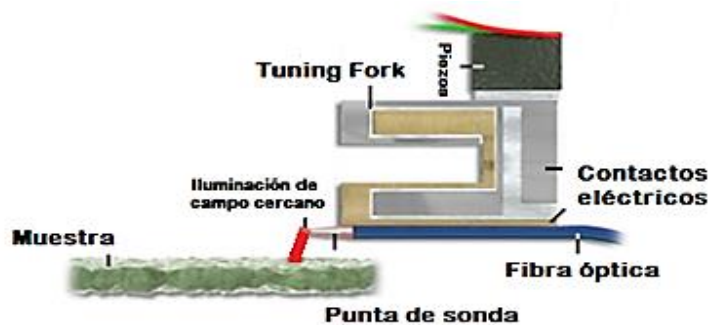
- Mediciones interferométricas de la amplitud de la punta, usando un interferómetro de doble haz o un interferómetro de fibra.
- Tunelamiento electrónico (retroalimentación tipo STM).  
Limitado a muestras conductivas.
- Detección de la luz emitida a través de la punta (ya sea en los modos de Transmisión o de Colección) y tunelamiento de fotones.

- Fuerza Constante (retroalimentación tipo tapping mode) es el método más común, y puede ser subdividido en:
  - Difracción de una fuente de luz separada por la punta.
  - Sensor mecánico adjuntado a la punta (por ejemplo un tuning fork).
- Detección de capacitancia [6].

A la fecha, los dos mecanismos comúnmente empleados para el posicionamiento de la punta han sido métodos ópticos que monitorean la amplitud de vibración (usualmente interferométrico), y una técnica no óptica con tuning fork (el aplicado por Nanonics©). Ambas son versiones del método de retroalimentación tipo shear-force y son descritos más a detalle en la siguiente sección [6].

### 3.3. Métodos oscilatorios de retroalimentación

Para mejorar la razón señal-ruido en la señal de retroalimentación, la punta de NSOM casi siempre oscila a la frecuencia de resonancia del tuning fork. Esto permite a técnicas de detección de bloqueo, o lock-in, (básicamente un filtro pasa banda con la frecuencia central ajustada a la frecuencia de oscilación de referencia) ser utilizadas, las cuales eliminan los problemas de detección de posición asociados con el ruido de baja frecuencia y posibles desvíos. En tanto la punta oscilante se aproxime a la muestra, las fuerzas entre ésta última y la primera amortiguan la amplitud de oscilación de la misma punta [6].



**Figura 3.1.** Retroalimentación tipo tapping mode o por Tuning Fork [4,6].

La medida de calidad de oscilación mecánica (o eléctrica) está dada por un parámetro adimensional llamado “factor de calidad”, o factor  $Q$ , o simplemente  $Q$ . El factor de calidad está definido como la frecuencia de resonancia del oscilador dividida por su propio ancho de resonancia. En general, es de beneficio la maximización del parámetro  $Q$  de oscilación del tuning fork para lograr una mayor estabilidad y mejor sensibilidad al

momento de colocar la punta. Entre menor  $Q$  de oscilación del fork, menor va a ser la relación señal-ruido, lo cual resulta en una correspondiente baja de calidad en la información topográfica que se obtiene del mecanismo de retroalimentación oscilatorio. Normalmente, tanto el pico de resonancia como el factor  $Q$  cambian al acercarse la punta a la superficie de la muestra. La amplitud de oscilación y la frecuencia de la punta pueden ser monitoreadas por muchas técnicas, las cuales generalmente son categorizadas dentro de dos grupos. Pese a que los dos pertenecen al método de retroalimentación shear-force, como tal en solitario el modo mencionado utiliza “fuerzas de corte” de oscilación lateral generadas entre la punta y la muestra (en dirección paralela a la superficie) para controlar el espaciamiento punta-muestra durante la obtención de la imagen. Mientras que, en contraste el modo de golpeteo, o comúnmente llamado tapping mode, se basa en fuerzas atómicas ocurridas durante la oscilación de la punta perpendicular a la superficie de la muestra (como en los típicos AFM) para generar la señal de retroalimentación que controle la punta. Cada modo de oscilación tiene sus desventajas y ventajas [6].

### **3.3.1. Retroalimentación tipo shear-force o por esfuerzo de corte**

El método de retroalimentación por fuerza de corte, o shear-force tuerce lateralmente la punta a una frecuencia de resonancia mecánica en proximidad a la superficie de la muestra. Normalmente, la amplitud de vibración se mantiene baja (menos de 10 nm) para evitar que afecte negativamente a la resolución óptica. Para obtener una calidad de imagen óptima, las técnicas de retroalimentación shear-force se limitan usualmente a muestras con un relieve de superficie relativamente bajo, y conductoras o semiconductoras, además de que se requieren tiempos de exploración más largos en comparación con el funcionamiento por tapping mode. Sin embargo, las puntas rectas empleadas típicamente en técnicas de retroalimentación shear-force son más fáciles de fabricar y tienen un costo por punta más bajo que sus contrapartes curvadas.

Con respecto al rendimiento de la luz, la punta recta tiene una ventaja sobre la angulada, presentando una pérdida mucho menor en la intensidad propagada.

En una operación común, cuando la punta oscilante se aproxima a la superficie del ejemplar, la amplitud, la fase y la frecuencia de oscilación cambian, debido a fuerzas disipativas y adiabáticas presentes en la punta. El amortiguamiento de la oscilación de la punta debido a la interacción punta-muestra aumenta de forma no lineal con la separación decreciente entre ambos elementos [6].



La naturaleza de las fuerzas, presentes en el modo shear-force, que son responsables de amortiguar las oscilaciones de la punta durante la aproximación al CC de la muestra, es objeto de mucho interés de investigación. Un grupo de investigadores utilizó mediciones de corriente por tunelamiento de electrones entre una punta de NSOM metalizada y una muestra, en modo de retroalimentación shear-force, para concluir que la punta contacta efectivamente con la superficie durante el ciclo de aproximación de la oscilación. Por lo tanto, estas mediciones de corriente por tunelamiento, realizadas a medida que la punta se aproxima a la muestra, indican que la punta toca la muestra inicialmente cuando entra en retroalimentación y continúa tocando ligeramente la superficie una vez por ciclo oscilatorio [6].

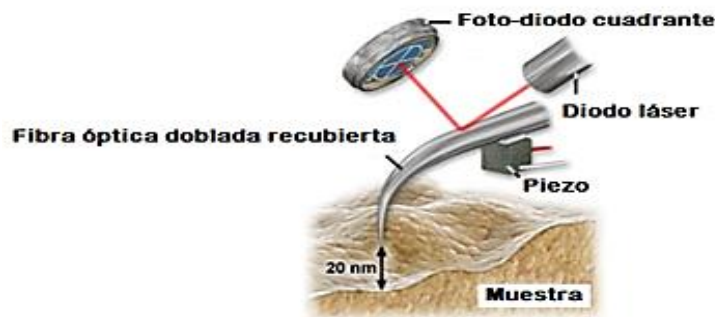
A partir de esta información está claro que el enfoque más beneficioso es hacer que el punto de referencia de retroalimentación sea lo más alto posible (ejemplo, aproximadamente el 99.9 % de la señal no amortiguada original) con el fin de reducir las interacciones físicas punta-muestra. En la práctica, el límite superior del sistema de retroalimentación se determina por la relación señal-ruido de la misma señal [6].

Los métodos de retroalimentación ópticos para el monitoreo de la amplitud de vibración de la punta fueron los que se utilizaron habitualmente durante los primeros años de las técnicas basadas en shear-force dentro de NSOM, y pueden además ser aplicadas en tapping mode. En esta aproximación, ya sea para los tipos de punta recta o con un ángulo de doblez, un láser es cuidadosamente enfocado tan cerca al final de la punta de NSOM como sea posible. Con la variación de la punta recta, cuando bajo iluminación láser, una sombra es emitida por la punta sobre un fotodiodo dividido. En el caso de la punta angulada, el láser es reflejado desde la superficie de la misma a un fotodiodo similar (parecido a las técnicas de retroalimentación óptica empleadas en la técnica AFM típica). Con la retroalimentación de láser establecida, la punta es luego “vibrada” tanto como en tapping mode como en modo shear-force, a una frecuencia conocida, utilizando un piezoeléctrico variante, ver Fig. 3.2. El fotodiodo particionado, generalmente en cuatro secciones, colecta la luz láser, y se determina la diferencia entre las señales de cada uno de los lados del detector. Una alta razón señal-ruido se puede obtener usando un amplificador tipo lock-in para seleccionar una porción de la señal que está a la misma frecuencia que la presente en el acondicionamiento de la oscilación del piezoeléctrico.

El principal problema asociado con este tipo de mecanismo de retroalimentación es que la fuente de luz (por ejemplo láser), la cual es usada para detectar la frecuencia, fase y amplitud de la punta, se vuelve una fuente potencial de fotones perdidos que pueden interferir con la detección de señal en NSOM [6].

Un mecanismo para hacerle frente a éste aumento efectivo de la señal de fondo es proporcionar una fuente de luz de retroalimentación que tenga una longitud de onda diferente (usualmente mayor) que la fuente de CC. Éste esquema requiere de una filtración adicional delante del detector para bloquear selectivamente los fotones no deseados que se originan dentro del sistema de retroalimentación. En la mayoría de los casos, los filtros agregados también bloquean un pequeño porcentaje de los fotones de Campo Cercano, resultando en niveles de señal reducidos [6].

Un método de retroalimentación no óptico no está sujeto a problemas de ésta naturaleza, lo cual es la principal razón por la que los métodos como la técnica tuning fork se han vuelto tan populares [6].



**Figura 3.2.** Retroalimentación *shear-force* de punta con ángulo de doblez [6].

### 3.3.2. Retroalimentación tipo tapping mode o modo de golpeteo

Tuning fork hechos de piezoeléctricos de cuarzo fueron introducidos primeramente dentro de SPM para usarlos en Microscopía Acústica de Campo Cercano. Después, los tuning fork fueron introducidos a NSOM para servir como dispositivos de excitación y detección no ópticos, baratos y sencillos, en funciones de control de distancia.

Los cristales de cuarzo tienen la propiedad de generar un campo eléctrico cuando son colocados bajo presión e, inversamente, cambiar su dimensión cuando se les aplica un campo eléctrico. Ésta propiedad es llamada piezoelectricidad y ocurre cuando el cristal

está compuesto por moléculas que carecen tanto de centros como de planos de simetría. Los cristales de cuarzo adecuados para su uso en osciladores de precisión (relojes digitales) y filtros de onda altamente selectivos son producidos en masa en grandes cantidades, haciéndolos relativamente baratos. Cuando los tuning fork de cuarzo se utilizan para la regulación en un ciclo de retroalimentación, su muy alto factor de calidad  $Q$  (aproximadamente 11,000), y correspondiente alta ganancia, provee al sistema de alta sensibilidad a pequeñas fuerzas, típicamente dentro del orden de piconewtons [6].

La configuración básica del método tuning fork usado para retroalimentación tapping-mode consiste de un fibra óptica multimodo adjuntada a un “brazo” del tuning fork de cristal de cuarzo, el cual es oscilado a la frecuencia de resonancia del tuning fork [6].

La frecuencia de resonancia más común para un tuning fork con éste método es de 32.768 KHz, pero los dispositivos disponibles comercialmente cuentan con un rango que va desde 10 KHz a varias decenas de MHz. La fibra óptica multimodo, dirigida hacia la punta de NSOM, está físicamente acoplada al tuning fork de cuarzo, que a su vez puede ser accionada internamente (eléctricamente) o externamente por un piezoeléctrico al cual el fork está fuertemente adjuntado. El modo de oscilación del tuning fork depende del medio de excitación. Si el fork es (directamente) accionado eléctricamente, los brazos vibran en direcciones opuestas, mientras que la excitación mecánica externa produce una oscilación en la cual ambos brazos del tuning fork se mueven en la misma dirección.

La Fig. 3.1 representa un esquema de un tuning fork de cuarzo configurado con una fibra adjuntada para detección tapping mode. El potencial piezoeléctrico es adquirido desde los electrodos sobre el fork y son amplificados después con una ganancia de aproximadamente 100 (usando un amplificador de instrumentación) para producir una señal del orden de unas pocas decenas de milivolts. La señal se alimenta a continuación en un lock-in y se hace referencia a la señal de accionamiento del tuning fork. La salida del amplificador de bloqueo (amplitud, fase o una combinación de ambas, tales como señales  $x$  o  $y$ ) se compara entonces con una señal de referencia especificada por el usuario en el ciclo de control para mantener la punta en retroalimentación sobre la muestra [6].

Tras la unión de la fibra, la frecuencia de resonancia cambia y el factor  $Q$  de la resonancia cae de aproximadamente 20,000, valor inicial ideal, a menos de 1,000.

El  $Q$  se define como:

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f}, \quad (3.1)$$

donde  $f_r$  es la frecuencia en la amplitud máxima y  $\Delta f$  es el ancho del pico de resonancia en los puntos en donde la amplitud es equivalente al pico de amplitud dividido por la raíz cuadrada de 2, o aproximadamente 70.7 % de la amplitud del pico.

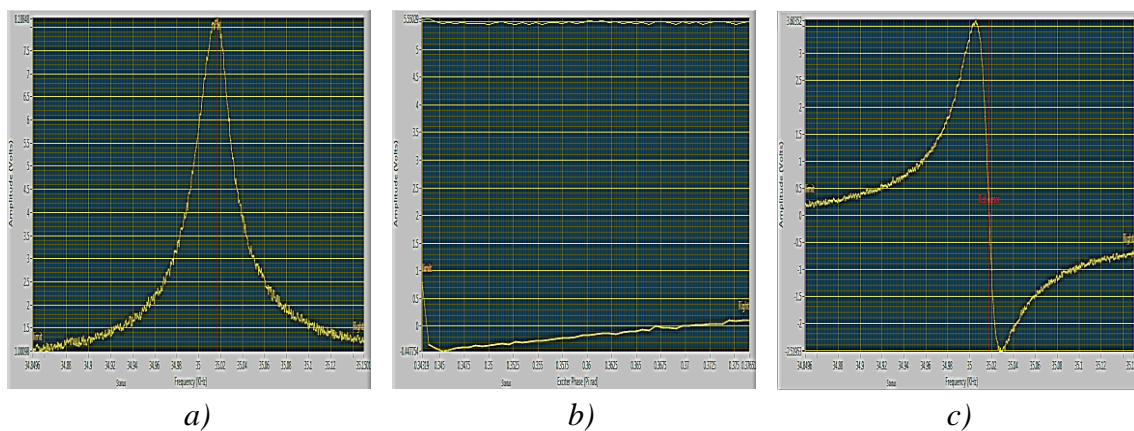
Hay varias ventajas del método tuning fork que han conducido a su creciente uso sobre las técnicas ópticas de la regulación de la punta. Dado que la detección del movimiento de la punta no es óptico, no hay riesgo de que se introduzca más luz dispersa en la proximidad de la apertura que pueda interferir con la detección de la señal NSOM [6].

Adicionalmente, el sistema tuning fork no requiere los tediosos procedimientos de alineación de una fuente láser externa separada y los componentes ópticos de enfoque asociados. Debido a lo compacto y la relativa facilidad de uso, el método de tuning fork se presta a aplicaciones que requieren operación remota, tales como las empleadas en sistemas de vacío o cámaras de control ambiental [6].

Como tal, la retroalimentación de modo de golpeteo o tapping mode, es otro método popular para el control de distancia punta-muestra, y se implementa usando varios tipos de puntas diferentes además es el utilizado por el equipo de Nanonics© que se empleó. Un diseño útil consta de un tuning fork y una punta transparente, usualmente fabricada a partir de nitruro de silicio y revestida con metal en la parte inferior de la punta. La punta más comúnmente usada para los métodos en tapping mode es una de fibra óptica convencional que tiene una curva próxima a 90° cerca de la apertura de la punta. En la Fig. 3.2 se ilustra una representación de una punta NSOM de fibra óptica doblada. La resolución de la imagen de CC en tapping mode es definida no sólo por el radio de la punta, sino también por la amplitud de la oscilación que se produce perpendicular a la superficie de la muestra. Esto se debe a la aguda sensibilidad de la señal óptica a la separación punta-muestra. Con el fin de mantener una alta resolución en el Campo Cercano, es necesario mantener una pequeña amplitud de oscilación con respecto a la apertura de la punta o una compensación para oscilaciones mayores. Un ejemplo de curva de resonancia producida por un tuning fork de 34.96 KHz con una fibra de NSOM unida

se ilustra en las figuras 3.3 a), b) y c). La respuesta del fork fue medida, inicialmente, por un barrido de frecuencias desde 31 KHz a 37 KHz, para después reducir dicho intervalo, donde simultáneamente se mide la amplitud y la fase de la señal, figuras a) y b) y c) respectivamente [6].

Un mecanismo que ha demostrado que mejora la resolución es el sincronizar la señal NSOM recogida con el ciclo de oscilación de la punta. La modulación de la luz acoplada en la punta y el ajuste de la fase de tal manera que la muestra sólo sea iluminada cuando la punta está en su sitio de aproximación más cercano, permiten mantener imágenes de alta resolución a amplitudes de oscilación de la punta bastante grandes [6].



**Figura 3.3.** Curvas de resonancia producidas por una punta de NSOM de modo Colección. a) Curva generada para magnitud de la amplitud de resonancia. b) Curva de fase creada por un proceso automático realizado por el sistema que controla al microscopio. c) Curva generada para magnitud de la fase de resonancia [4].

Existen varios inconvenientes en la aplicación de puntas ópticas con ángulo, cada una de los cuales se puede atribuir a la propia curva. Un problema significativo es la mayor dificultad de la fabricación de la punta, especialmente cuando se aplica un recubrimiento metálico a la punta. Una desventaja adicional es el aumento de la pérdida óptica que se produce debido a la curvatura de la punta [6].

Esta pérdida en la eficiencia de rendimiento es significativa, y algunas mediciones publicadas indican que las puntas de fibra óptica anguladas son al menos un orden de magnitud menos eficiente que las convencionales de fibra recta. En ciertos modos operacionales de NSOM, la pérdida de intensidad no es una limitación seria porque se

puede acoplar luz adicional en la fibra para compensar, suponiendo que se dispone de potencia láser suficiente. El aumento en el acoplamiento óptico es una opción debido a las pérdidas ópticas, así como la acentuación del calentamiento, ocurren en la curva de la fibra y no en la apertura de la punta, donde el calentamiento local presentaría un problema importante. Otro inconveniente potencial con las puntas curvadas es un cambio en ciertas propiedades de la punta que se producen debido a la presencia de la curvatura, tal como una disminución en los coeficientes de extinción cuando se realizan mediciones de luz polarizada. Se han medido proporciones de extinción de aproximadamente 70: 1 en el extremo lejano utilizando puntas curvadas, en comparación con valores de más de 100: 1 con puntas de fibra recta convencionales [6].

Como información complementaria se indica que una punta doblada no permanece indistinta a los procesos de retroalimentación descritos, ya que ésta también es oscilada perpendicularmente a la superficie de la muestra. Así mismo la amplitud de la oscilación se puede monitorear tanto mecánicamente, con un dispositivo piezoeléctrico tal como un tuning fork de cuarzo (tapping mode), u ópticamente mediante la reflexión de un láser desde la superficie superior de la punta de un cantiléver (shear-force, AFM convencional). De igual manera la punta se excita para oscilar en uno de sus eigenmodos y la distancia muestra-punta se registra y se utiliza dinámicamente como la señal de retroalimentación. Se evita que la punta se adhiera a la muestra debido a la oscilación, lo que proporciona un tiempo de contacto corto y una fuerza de accionamiento inverso por la flexión del tuning fork [6].

El éxito de este método de retroalimentación depende del aumento de la sensibilidad del control de distancia muestra-punta resultante de la mejora de la resonancia de vibración de la punta. La nitidez y la sensibilidad de la vibración de la punta se caracterizan por el  $Q$  del tuning fork (similar al  $Q$  medido en la oscilación del modo shear-force) [6].

Una ventaja del modo tapping mode sobre el modo shear-force es la relativa facilidad con la que se pueden adquirir imágenes topográficas a nanoescala, incluso cuando la muestra y la punta están sumergidas en un medio acuoso u otro medio fluido.

Una variedad de grupos de investigación han utilizado la retroalimentación tapping mode para la detección de una sola molécula, en estudios de sistemas biológicos, y para la

obtención de imágenes en el agua, entre otras aplicaciones. Cuando la punta oscilante se aproxima a la superficie de la muestra, se observa una disminución en la amplitud de oscilación del tuning fork o en la señal de retroalimentación óptica. El origen de este amortiguamiento todavía no se entiende completamente; sin embargo, se han propuesto varios mecanismos diferentes, incluyendo fuerzas capilares, fuerzas de Van der Waals y contacto real entre la punta y la muestra. La acción de las fuerzas de amortiguación en la punta se puede conceptualizar imaginando una fina capa de agua que cubre la superficie de la muestra (lo que es realmente en el caso si la muestra estuviera en condiciones ambientales) [6].

Cuando la punta se baja a la capa delgada superficial de agua, se presenta una fuerza de arrastre en la punta al entrar en el agua. Dicha fuerza aumentada disminuye la amplitud de oscilación del extremo de la punta y desplaza la frecuencia de resonancia de la fibra. Ambos cambios disminuyen la señal de salida del tuning fork (para el método no óptico). Cuando la señal reducida cae por debajo del umbral de la señal de referencia, la punta se interpreta como "acoplada" y el sistema de control de realimentación regula la altura de la punta sobre la muestra (basada en la señal de referencia especificada por el usuario) [6].

### **3.4. La teoría detrás de la técnica**

La teoría que respalda el proceso para la obtención de imágenes y espectroscopia con NSOM de alta resolución se encuentra en constante evolución, debido a que es un tema relativamente nuevo. En relación a esto, han sido publicadas descripciones teóricas de valor, acerca de modelos de sistemas en relación con NSOM, y proveen una excelente ejemplificación de varios atributos de importancia de experimentos con dicha microscopia. Muchos de ellos son muy relevantes para la comprensión de cómo es que se obtiene la información en alta resolución. Tal vez, lo más obvio, es el entendimiento concreto de la distribución óptica en el Campo Cercano de la punta. Tales teorías se vuelven un tanto complejas cuando se nota que la muestra en sí misma altera los campos esperados de una apertura solamente. Además, un entendimiento de como la información de alta resolución en Campo Cercano es transmitida a un detector de Campo Lejano es también significativo [1].

### **3.4.1. Fundamentos de nanofotónica**

La nanofotónica es el campo de investigación que está dedicado al estudio de la propagación e interacción de la radiación óptica con la materia a una escala por debajo de la longitud de onda (escala nanométrica) [4].

Los efectos ópticos que emergen de la interacción de la luz con superficies e interfaces a escala nanométrica o con materiales nanoestructurados abren toda una gama de aplicaciones en diferentes campos. La nanofotónica es un área emergente y multidisciplinaria enfocada a la innovación en campos tales como celdas solares, sistemas luminiscentes eficientes para pantallas o iluminación de bajo consumo energético, sistemas de señalización lumínica, aplicaciones biomédicas, incluyendo la obtención de bioimágenes o sistemas de sensado, así como el desarrollo y análisis de nuevos materiales aplicados a la creación de nanoestructuras con aplicaciones en novedosas tecnologías y dispositivos [10].

Cuando luz es emitida por una fuente y llega a una muestra, la onda de luz que tenga una muy alta frecuencia espacial forma una onda evanescente, la cual sólo existe en el CC, es decir muy próxima a la misma fuente, dentro de una longitud de onda o dos, y desaparece en el CL. Éste es el origen del límite de difracción, el cual dice que cuando una lente captura una imagen de un objeto, la información en sublongitud de onda es borrosa.

La nanofotónica, en este caso, se ocupa principalmente de analizar y estudiar las ondas evanescentes de CC para así poder obtener la mayor cantidad de información posible de un objeto o muestra examinado, yendo más allá del límite de difracción [11].

Continuando por el mismo camino de la nanofotónica, la literatura dicta que las interacciones fotón-electrón están regidas por las ecuaciones establecidas en la mecánica cuántica además de estar sujetas a las ecuaciones de Maxwell. Coloquialmente, las anteriores ecuaciones en conjunto sentencian que el movimiento de cargas crea campos eléctricos lo que propicia la generación de luz; así como los mismos campos eléctricos hacen que las cargas se muevan lo que provoca que se pueda detectar luz [12].



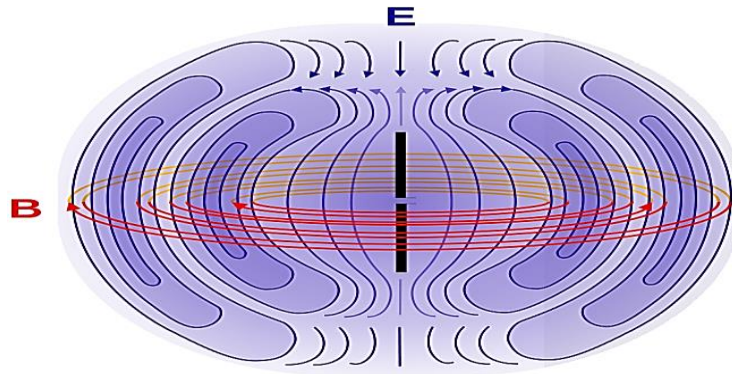
### 3.4.2. Campo Cercano y Campo Lejano

La interacción de luz con un objeto, tal como una muestra, resulta en la generación de componentes tanto de CC como de CL. La luz en el CL se propaga a través del espacio, de una manera no confinada, y es la luz “normal” utilizada en los microscopios convencionales. La luz de CC (o evanescente) consiste en un campo no propagante que existe cerca de la superficie de un objeto a distancias menores que una longitud de onda ( $\lambda$ ). La luz en el CC contiene una mayor información y tiene su más grande amplitud en la región que abarca las primeras decenas de nanómetros a partir de la superficie de la muestra, pero, ésta usualmente no es detectada.

En efecto, a medida que la luz se propague más allá de la superficie a la región de CL, la información espacial de mayor frecuencia es filtrada, y se impone al bien sabido límite de difracción obtenido por Abbe. Mediante la detección y la utilización de luz de CC antes de que experimente difracción, NSOM pone a disposición toda la gama de mecanismos de contraste óptico de CL a una resolución espacial mucho mayor.

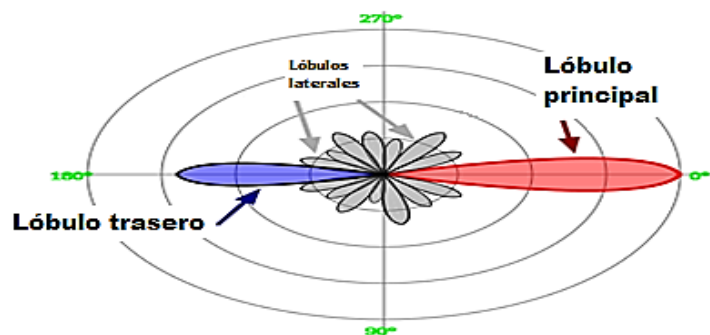
Además de las imágenes ópticas de alta resolución no limitadas por difracción, las técnicas ópticas de CC pueden aplicarse a la caracterización química y estructural mediante análisis espectroscópico con resoluciones inferiores a 100 nm [6].

El Campo Cercano y el Campo Lejano son regiones del campo electromagnético (EM) alrededor de un objeto, como el resultado de la dispersión de radiación de un cuerpo. Los comportamientos no radiativos o cercanos al campo EM dominan cerca del objeto de dispersión, mientras que los comportamientos lejanos al campo EM dominan a distancias mayores. La zona lejana es la región donde el campo actúa como radiación EM normal. En ésta sección, los campos eléctrico y magnético poseen características similares a las de un dipolo, ver Fig. 3.4. La zona cercana es regido por campos tipo multipolo, ver Fig. 3.5, los cuales se consideran como conjuntos de dipolos con una relación de fase fija. La frontera entre las dos regiones no ha sido bien definida, y depende de la longitud de onda emitida por la fuente que se esté utilizando [8].



**Figura 3.4.** Campo magnético  $\vec{B}$  en rojo debido al dipolo.

La energía potencial almacenada en  $\vec{B}$  es indicativa del Campo Cercano [8].



**Figura 3.5.** Patrón de radiación extendido hacia el Campo Lejano, donde la energía útil almacenada no tiene presencia significativa [8].

La intensidad de los campos eléctrico y magnético ( $E$  y  $B$ , respectivamente) en el región de CL disminuye obedeciendo a la ley cuadrática inversa para la intensidad de potencia radiada en la radiación EM y es por eso que se no se considera significativa.

Por el contrario, dentro del régimen de CC,  $E$  y  $B$ , disminuyen más rápidamente con la distancia (inclusive cúbicamente inversa), resultando en una falta de efectos de CC dentro de unas pocas longitudes de onda desde la fuente [8].

Haciendo una extensión para el tópico de Campo Cercano, que es uno sobre los cuales está cimentado el presente Trabajo de Investigación, se resume a través de la literatura actual que en los métodos para la obtención de imágenes, de espectroscopia y microscopia ópticos convencionales, un objeto es típicamente irradiado por una fuente de luz y la misma que es dispersada o emitida se registra mediante un detector [4,8].

Esta situación, ilustrada en la Fig. 3.6 a), constituye el problema de la óptica: El campo incidente  $E_{in}$  induce en el objeto ( $P$ ) corrientes de polarización, las cuales dan lugar a un campo emitido  $E_{out}$ . Por otro lado, en el problema de la óptica de Campo Cercano, el objeto se divide en dos partes, como se muestra en la Fig. 3.6 b). Una parte es referida como punta y la otra parte como muestra. Típicamente, la punta está diseñada para explotar las propiedades únicas de las nanoestructuras metálicas a frecuencias ópticas para localizar la radiación incidente y mejorar la interacción luz-materia en la muestra. Por ejemplo, cuando una onda de luz incide en una pequeña punta de oro, el campo incidente desplaza periódicamente los electrones de las puntas con respecto a la red. Cerca de la resonancia, esa oscilación de carga da lugar a un campo eléctrico considerablemente amplificado justo fuera de la punta, lo que afecta a la muestra cercana [13].



**Figura 3.6.** a) Fenómeno presentado en la óptica convencional.  
 b) Mismo fenómeno, ahora trasladado a la óptica de CC [13].

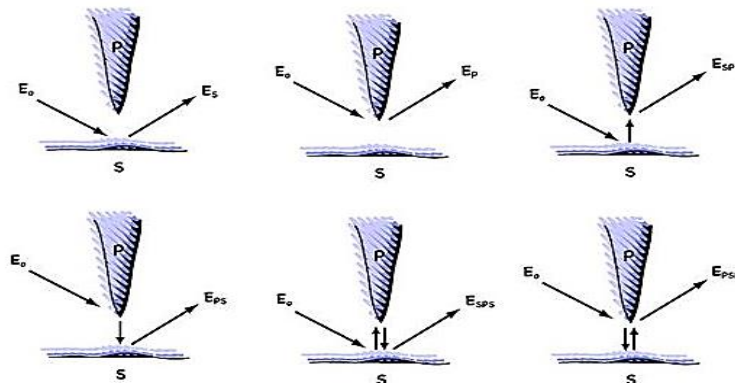
El campo  $E_{out}$  emitido por el sistema combinado es detectado y sirve como una fuente de información a partir de la cual se reconstruyen las propiedades de una muestra determinada analizada. La manipulación de la separación relativa entre la punta y la muestra se añade al contenido de la información. Una imagen de CC se graba mediante exploración de la punta sobre la muestra, o viceversa, mientras se detecta continuamente el campo emitido. Típicamente, una imagen se representa como una exploración bidimensional  $f[E_{out}(x,y)]$ , donde  $f$  representa una función del campo, tal como intensidad o una señal interferométrica. La resolución mejorada, que puede ser tan fina como 10 nm si se usa luz visible o IR, se origina a partir de la conversión de componentes de campo no propagadores confinados sobre la superficie de la muestra a radiación de propagación en presencia de la punta [13].

Un CC puede surgir de fuentes primarias, tales como corrientes accionadas eléctricamente, o fuentes secundarias, tales como corrientes de polarización inducidas.

La elección de la base en la que se expresa el campo depende de la geometría de esa fuente. Por ejemplo, los campos cerca de una muestra con superficie plana se expanden convenientemente en una base de onda plana, también conocida como representación del espectro angular, y pueden describirse como una superposición de ondas planas propagadoras y ondas evanescentes cuyas amplitudes de campo se desintegran exponencialmente desde la superficie. Las ondas evanescentes localizadas son también la fuente de las altas frecuencias espaciales de los campos. Una medición de CC captura el campo  $E_{out}$  generado por las corrientes, primarias o secundarias, que definen el sistema punta-muestra. Estas corrientes resultan de la interacción entre punta y muestra y no reflejan las propiedades de la muestra solamente. Para entender dicha interacción mutua, se puede pensar en la interacción de CC en términos de una serie de perturbaciones, similar a una serie de Born en problemas de dispersión estándar. Como se ilustra en la Fig. 3.7, el campo  $E_{out}$  puede escribirse entonces como una suma de interacciones discretas:

$$E_{out} = E_S + E_P + E_{SP} + E_{PS} + E_{PSP} + E_{SPS} + \dots , \quad (3.2)$$

donde en la Ec. (3.2),  $E_S$  y  $E_P$  son los campos emitidos (o dispersados) de la muestra y de la punta, respectivamente;  $E_{PS}$  es el campo dispersado por la muestra y luego emitido por la punta;  $E_{SP}$ , a su vez, describe al revés, es decir, que el campo es esparcido por la punta y emitido por la muestra; donde además  $S$  indica donde está la muestra. Las interacciones adicionales contribuyen como términos de orden superior en la serie [13].



**Figura 3.7.** Interacciones de campo eléctrico entre la punta y la muestra durante un proceso llevado a cabo dentro del régimen de CC [13].

Afortunadamente, la Microscopía de Campo Cercano aprovecha el conocimiento previo de las propiedades de la punta y de la muestra, lo cual hace posible suprimir en gran medida la mayoría de los términos de la serie en la Ec. (3.2). Como ejemplo, para explicar mejor las interacciones descritas en la Fig. 3.7, se puede mencionar que la señal medida por NSOM en modo Colección, en la que los fotones -o más exactamente, las ondas evanescentes confinadas a una superficie- "tunelean" de la muestra a la punta, están dominadas por el término  $E_{SP}$ . Por otro lado, la señal medida por NSOM en modo Reflexión, en la cual la muestra es excitada por el campo desde un pequeño agujero en la punta, está dominada por el término  $E_{PS}$ .

Es conveniente dividir los diferentes esquemas de interacción en dos subgrupos – de “punta fuerte”, que comprende  $E_{PS}$ ,  $E_{PSP}$ , y sus órdenes superiores relacionados, y de “punta débil”, que comprende  $E_{SP}$ ,  $E_{SPS}$  y sus términos superiores. En el régimen de la “punta fuerte”, como su nombre indica, la radiación incidente interactúa más fuertemente con la punta que con la muestra; lo contrario sucede dentro del régimen de la “punta débil” [13].

### 3.4.3. Difracción

Después de una breve introducción de cómo se muestran y comportan los campos EM dentro de las dos regiones, cercana y lejana, haciendo un énfasis en la primera, es necesario decir que el fenómeno de difracción está presente en ambas zonas debido a que es utilizada una fuente de luz externa para iluminar los procedimientos llevados a cabo para obtener imágenes tanto en CC como en CL [4].

Constantemente se piensa clásicamente que la luz siempre está viajando en líneas rectas, pero cuando las ondas de luz pasan cerca de una barrera tienden a doblarse alrededor de ésta y extenderse. La difracción de la luz ocurre cuando una onda de luz pasa por una esquina o a través de una apertura o ranura que es físicamente del tamaño aproximado de, o incluso más pequeño que la longitud de onda de la luz en cuestión [14].

Los términos difracción y dispersión se usan a menudo indistintamente y se consideran casi sinónimos. La difracción describe un caso especializado de dispersión de luz en el que un objeto con características de repetición regular (como una rejilla) produce una difracción ordenada de la luz incidente en un patrón; mientras que dispersión es la

separación de las longitudes de onda componentes de un haz incidente en un objeto, por mencionar la más sencilla definición [14].

En el mundo real la mayoría de los objetos son muy complejos en forma y deben considerarse compuestos de muchas características de difracción individuales que pueden producir colectivamente una dispersión aleatoria de la luz. Uno de los conceptos clásicos y más fundamentales que implican la difracción es el experimento de difracción óptica de una sola hendidura, realizado por primera vez a principios del S.XIX. Cuando una onda luminosa se propaga a través de apertura, el resultado depende del tamaño físico de ésta con respecto a la  $\lambda$  del haz incidente.

Esto se ilustra en la Fig. 3.8 suponiendo que una onda monocromática coherente emitida desde la fuente puntual  $S$ , similar a la luz que sería producida por un láser, pasa a través de la apertura  $d$  y se difracta, teniendo el máximo primario en  $P$  y los primeros máximos secundarios ocurriendo en  $Q$  [14].



**Figura 3.8.** Efectos de fuente de luz coherente al pasar a través de aperturas de diferente ancho  $d$  [14].

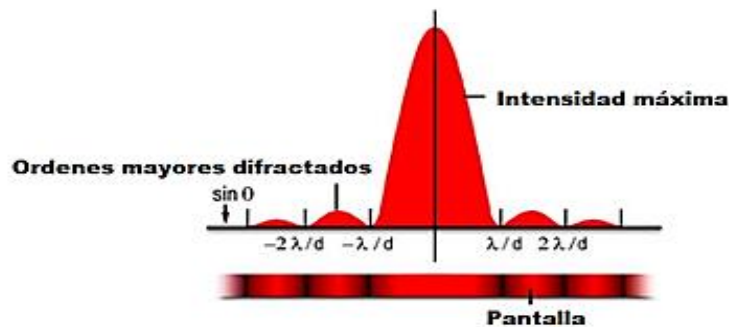
Como se muestra en el lado izquierdo de la Fig. 3.8, cuando  $\lambda$  es mucho menor que el ancho de apertura  $d$ , la onda simplemente se desplaza hacia adelante en línea recta, tal como lo haría si fuera una partícula o no hubiese apertura presente. Sin embargo, cuando la longitud de onda excede el tamaño de la apertura, la luz experimenta difracción de acuerdo con:

$$\text{Sen}(\theta) = \lambda/d, \quad (3.3)$$

donde en la Ec. (3.3),  $\theta$  es el ángulo entre la dirección de propagación central incidente y el primer mínimo del patrón de difracción.

El experimento produce un máximo central brillante que está flanqueado en ambos lados por máximos secundarios, con la intensidad de cada máximo secundario consecutivo disminuyendo a medida que aumenta la distancia desde el centro.

La Fig. 3.9 ilustra este punto con un gráfico de la intensidad del haz frente al radio de difracción. Observándose que los mínimos que se producen entre los máximos secundarios se encuentran en múltiplos de  $\pi$  [14].



**Figura 3.9.** Distribución de la intensidad en el patrón de difracción de una fuente de luz coherente al pasar por una apertura de ancho  $d$  [14].

Este experimento fue explicado en una primera instancia por A. Fresnel quien, junto con T. Young, produjeron importantes avances confirmando que la luz viaja en ondas. De las figuras anteriores, se ve como un haz coherente, monocromático emitido desde un punto  $S$  es difractado por una apertura  $d$ . Por otro lado, A. Fresnel asumió que la amplitud del máximo del primer orden en un punto  $P$  (definido como  $\varepsilon_P$ ) estaría dada por:

$$d\varepsilon_P = \alpha \left( \frac{A}{r} \right) f(x) d, \quad (3.4)$$

Donde en la Ec. (3.4),  $A$  es la amplitud de la onda incidente,  $r$  es la distancia entre  $d$  y  $P$ , y  $f(x)$  es una función de  $x$ , un factor de inclinación introducido por Fresnel [14].

La difracción de la luz juega un papel primordial en la limitación del poder de resolución de cualquier instrumento óptico (por ejemplo: cámaras, binoculares, telescopios, microscopios y el ojo). El poder de resolución es la capacidad del instrumento óptico de producir imágenes separadas de dos puntos adyacentes. Esto se determina a menudo por la calidad de las lentes y los espejos en el instrumento así como las características del

medio circundante (generalmente aire). La naturaleza ondulatoria de la luz obliga a un límite final al poder de resolución de todos los instrumentos ópticos.

Las anteriores discusiones de difracción han utilizado una hendidura “plana” a través de la cual la luz es difractada. Sin embargo, todos los instrumentos ópticos tienen aperturas circulares, por ejemplo la pupila de un ojo o el diafragma circular, las lentes de un microscopio o la apertura de una punta de Microscopía tipo NSOM. Las aperturas circulares producen patrones de difracción similares a los descritos anteriormente, excepto que el patrón presenta naturalmente una simetría circular. El análisis matemático de los patrones de difracción producidos por una apertura circular se describe mediante:

$$\text{Sen}(\theta_1) = 1.22(\lambda/d), \quad (3.5)$$

donde en la Ec. (3.5),  $\theta_1$  es la posición angular del mínimo de difracción de primer orden (el primer anillo oscuro),  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente,  $d$  es el diámetro de la apertura. En la mayoría de los casos y circunstancias dentro del régimen de CC el ángulo  $\theta_1$  es muy pequeño por lo que la aproximación de que el seno y la tangente de ese ángulo sean iguales conlleva a:

$$(\theta_1) \cong 1.22(\lambda/d). \quad (3.6)$$

A partir de estas ecuaciones se hace evidente que el máximo central es directamente proporcional a  $\lambda/d$  haciendo este máximo más extendido para longitudes de onda más largas y para aperturas más pequeñas. El mínimo de difracción de segundo orden estableció un límite a la ampliación útil de las lentes objetivas en microscopía óptica, debido a la difracción inherente de la luz por estas lentes. No importa cuán perfecta sea la lente, la imagen de una fuente puntual de luz producida por la lente va acompañada de máximos de orden secundario y superior. Esto podría ser eliminado sólo si la lente tuviera un diámetro infinito. Dos objetos separados por una distancia menor que  $\theta_1$  no pueden ser resueltos, no importa cuán alto sea el poder de ampliación.

Si bien estas ecuaciones se derivaron para la imagen de una fuente puntual de luz a una distancia infinita de la apertura, es una aproximación razonable del poder de resolución de un microscopio cuando  $d$  es sustituido por el diámetro de la lente objetivo o de la



apertura de una punta. Así, si dos objetos residen a una distancia  $D$  separados entre sí y están a una distancia  $L$  de un observador, el ángulo (expresado en radianes) entre ellos es dado por (3.7) [14].

$$\theta = D/L. \quad (3.7)$$

Esto lleva a la posibilidad de condensar (3.6) y (3.7) en una sola expresión:

$$D_0 = 1.22(\lambda L/d), \quad (3.8)$$

donde en la Ec. (3.8),  $D_0$  es la distancia mínima de separación entre los objetos a ser resueltos. Usando la Ec. (3.8), el ojo humano puede resolver objetos separados por una distancia de 0.056 mm, sin embargo los fotorreceptores en la retina no están lo suficientemente cerca como para permitir este grado de resolución, y 0.1 mm es aproximadamente un número más realista en circunstancias normales. Algunos autores sugirieron en su momento que el valor de 1.22 debería cambiarse por 1.64 para el uso de fuentes coherentes, Ref. [111]. Indicando que, por su parte, el uso de fuentes no coherentes reducía el efecto de interferencia sobre la formación de imágenes. Sin embargo (3.8) es bien aceptada como aproximación para la resolución de una fuente coherente [14].

La resolución de los microscopios ópticos está determinado por una serie de factores, incluyendo los discutidos, pero en las circunstancias más ideales, este número es de aproximadamente 0.2  $\mu\text{m}$ . Este número debe tener en cuenta la alineación óptica del microscopio, la calidad de las lentes, así como las longitudes de onda predominantes de la luz utilizada para la imagen de la muestra. Aunque a menudo no es necesario calcular el poder de resolución exacto de cada objetivo (y sería una pérdida de tiempo en la mayoría de los casos), es importante comprender las capacidades de las lentes de microscopio que se aplican al mundo real [14,15].

### 3.4.4. Difracción de Fraunhofer y Difracción de Fresnel

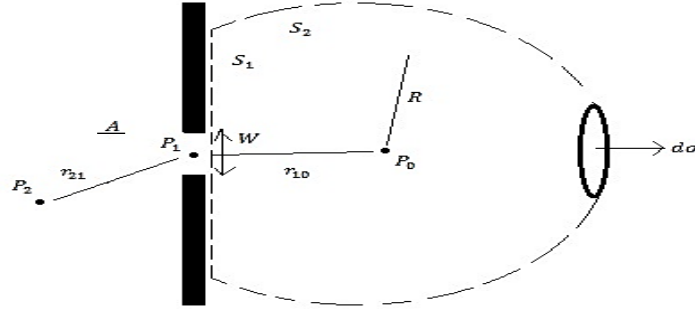
Habiendo hecho referencia al tema del poder de resolución para un sistema en específico, se puntualizó que el factor de difracción está siempre presente dentro de su obtención, ya que de ella se derivan las ecuaciones pertinentes para conseguir llegar al dato deseado de la resolución última a la que están sujetos variados dispositivos, como el microscopio óptico. Dentro de las regiones en las que se divide el campo EM cuando se analiza a distancias muy cerca un objeto o dispositivo así como la fuente de luz utilizada para iluminar dicha muestra, también se presenta el fenómeno de difracción, pero ella y sus características estarán sujetas al punto donde se ubique su estudio, es decir, si se posiciona dentro de la zona de CC, la difracción presente será la propia de Fresnel, mientras que si coloca dentro del régimen de CL se manifestarán las particularidades de la difracción de Fraunhofer. La teoría de difracción en el CL ha sido ampliamente desarrollada a lo largo de un siglo y se pueden encontrar explicaciones detalladas en la literatura, Ref. [16] y [17].

Ésta subsección tiene como objetivo el resumir los resultados esenciales con un especial énfasis en el CC y aproximaciones subyacentes que son necesarias para obtener fórmulas simples así como también limitando la teoría a situaciones específicas [18].

#### 3.4.4.1. Difracción de Campo Cercano a través de un orificio o apertura

Asumiendo que una onda esférica monocromática es generada en un punto  $P_2$  y se propaga hasta que llega a una pantalla metálica delgada que posea una pequeña apertura en un punto  $P_1$ , ¿cuál es la amplitud de la onda en un punto  $P_0$  localizado del otro lado de la pantalla?

Haciendo válida la aproximación de Helmholtz-Kirchhoff:  $\begin{cases} r_{21} \gg \lambda \\ r_{10} \gg \lambda \end{cases}$  y considerando al orificio muy grande con respecto de  $\lambda$  pero no con respecto de  $r_{21}$  y  $r_{10}$ , se tienen las siguientes aproximaciones:



**Figura 3.10.** Difracción de Campo Cercano ocasionada por orificio. [4,18]

Aproximación por apertura.  $\lambda < W \ll r_{21}$  y  $r_{10}$ .

La amplitud de onda en  $P_1$  es (3.9).

$$U(P_1) = A \frac{\exp i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{21}}{r_{21}}. \quad (3.9)$$

Y la integral de la Ec. Helmholtz-Kirchhoff, mutatis mutandis, queda como:

$$\iint_{S_1+S_2} \left[ \frac{\exp i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{10}}{r_{10}} \right] \left[ \mathbf{grad}_{\mathbf{P}_1} U(\mathbf{P}_1) - ikU(\mathbf{P}) \frac{\mathbf{r}_{10}}{r_{10}} \right] d\sigma = 4\pi U(P_0). \quad (3.10)$$

En éste caso  $U$  es una onda esférica que tiene origen en  $\mathbf{P}_2$ , (3.11).

$$\mathbf{grad}_{\mathbf{P}_1} U = A \frac{\exp i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{21}}{r_{21}} \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}, \quad (3.11)$$

donde, a partir de la Ec. (3.10) las literales marcadas en negrita son vectores. Si  $\underline{A}$  es una superficie limitada por la apertura y el radio  $R$  es asintóticamente largo (ver detalles en Ref. [17], entonces la Ec. (3.10) se reduce a (3.12).

$$\frac{A \cdot i}{2\lambda} \iint_{\underline{A}} \left[ \frac{\exp i \cdot \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{10} + \mathbf{r}_{12})}{r_{10} r_{12}} \right] \left[ \frac{\mathbf{r}_{21}}{r_{21}} - \frac{\mathbf{r}_{10}}{r_{10}} \right] d\sigma = U(P_0). \quad (3.12)$$

La Ec. (3.12) es conocida como la fórmula de Fresnel-Kirchhoff.

La amplitud de la onda obtenida en  $P_0$  desde una fuente en  $P_1$  será idéntico al conseguido en  $P_1$  desde un punto fuente en  $P_0$ : éste es el teorema de reciprocidad de Helmholtz [18].

Aproximación paraxial. En la Ec. (3.12) el coeficiente entre [-] puede ser simplificado si los vectores  $\mathbf{r}_{21}$  y  $\mathbf{r}_{01}$  no son colineales de:  $\frac{\mathbf{r}_{21}}{r_{21}} \approx -\frac{\mathbf{r}_{10}}{r_{10}}$  lo cual conlleva a [-] = -2 y

$$U(P_0) = -\frac{A \cdot i}{\lambda} \iint_A U(P_1) \left[ \frac{\exp i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{10}}{r_{10}} \frac{\mathbf{r}_{10}}{r_{10}} \right] d\sigma. \quad (3.13)$$

La Ec. (3.13) es conocida como la fórmula de difracción de Rayleigh-Sommerfeld. A pesar de algunas contradicciones internas, la relación de Rayleigh-Sommerfeld ha sido probada dando resultados muy satisfactorios. Ésta deducción puede extenderse valiosamente a las fuentes no monocromáticas y fuentes de luz extendida (principio de superposición). Más generalmente si  $U(P_1)$  es una onda descrita dentro de la apertura  $A$ , la transferencia  $P_1 \rightarrow P_0$  puede ser representada por la “función de onda”:

$$h(P_0, P_1) = -\frac{i}{\lambda} \frac{\exp i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{10}}{r_{10}} \frac{\mathbf{r}_{10}}{r_{10}} \text{Cos}(\mathbf{r}_{10}, d\sigma). \quad (3.14)$$

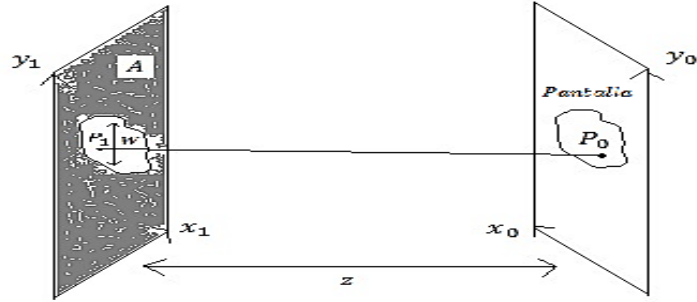
Y la amplitud total resultante en  $P_0$  es dada por relación de Huygens [18].

$$U(P_0) = \iint_A h(P_0, P_1) U(P_1) d\sigma. \quad (3.15)$$

### 3.4.4.2. Descripción de Fresnel del campo de difracción

Asumiendo que una apertura  $A$  y una pantalla de observación  $P$  están localizadas a una distancia  $z$ , la Ec. de Huygens puede ayudar en describir la iluminación en el plano  $P$  sobre un punto variable  $P_0(x_0, y_0)$  como es indicado en la Fig. 3.11 con la condición de una pequeña apertura  $z \ll W$ . La distancia  $r_{10}$  se puede escribir como:

$$r_{10} = z \sqrt{1 + \left(\frac{x_0 - x_1}{z}\right)^2 + \left(\frac{y_0 - y_1}{z}\right)^2}. \quad (3.16)$$



**Figura 3.11.** Campo de difracción de Fresnel [4,18].

Esto puede ser transformado en un desarrollo binomial limitado a primer orden si la aproximación de Fresnel se cumple:

$$\begin{cases} x_0 - x_1 \ll z \\ y_0 - y_1 \ll z \end{cases} \quad (3.17)$$

dando así resultado a:

$$h(x_0, y_0, y_1, x_1) = \frac{\exp ikz}{i\lambda z} \exp \frac{ik}{2z} [(x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2]. \quad (3.18)$$

Esta última aproximación corresponde al reemplazamiento de la onda esférica por una onda cilíndrica; de aquí sigue que:

$$U(x_0, y_0) = \frac{\exp ikz}{i\lambda z} \dots \iint_A U(x_1, y_1) \exp \frac{ik}{2z} [(x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2] dx_1 dy_1, \quad (3.19)$$

y después de un desarrollo limitado al segundo término se obtiene:

$$U(x_0, y_0) = \frac{\exp ikz}{i\lambda z} \exp \frac{ik}{2z} (x_0 - y_0)^2 \dots \iint_A U(x_1, y_1) \exp \frac{ik}{2z} \frac{\exp -2\pi i}{\lambda z} (x_0 x_1 + y_0 y_1) dx_1 dy_1. \quad (3.20)$$

Ajustando  $W(x_1, y_1) = U(x_1, y_1) \exp \frac{ik}{2z} (x_1^2 + y_1^2)$  y tomando  $U = 0$  fuera de la apertura  $A$  conlleva a:

$$U(x_0, y_0) = \frac{\exp ikz}{i\lambda z} \exp \frac{ik}{2z} (x_0^2 + y_0^2) \dots$$

$$\iint_A W(x_1, y_1) \frac{\exp -2\pi i}{\lambda z} (x_0 x_1 + y_0 y_1) dx_1 dy_1 . \quad (3.21)$$

Una relación que es interesante debido a que el integrando se refiere a la transformada de Fourier donde los parámetros de frecuencia pueden ser identificados como:

$$U = \frac{x_0}{\lambda z} \text{ Y } v = \frac{y_0}{\lambda z} \text{ con } W(u, v) = F\{W(x_1, y_1)\}. \quad (3.22)$$

Por lo tanto la Ec. (3.21) queda como:

$$U(x_0, y_0) = \frac{\exp ikz}{i\lambda z} \exp \frac{ik}{2z} (x_0^2 + y_0^2) W(u, v) , \quad (3.23)$$

la cual puede ser reducida hasta una fórmula simple, utilizando la aproximación de Fraunhofer:

$$z \gg \frac{k}{2} (x_1^2 + y_1^2)_{\text{máx}}; \quad (3.24)$$

así:

$$U(x_0, y_0) = \frac{\exp ikz}{i\lambda z} F\{W(x_1, y_1)\}. \quad (3.25)$$

### 3.4.4.3. Difracción a través de una apertura circular

Un caso particular de interés es dado por una apertura circular, debido a que ésta corresponde a una limitación habitual que encontramos en sistemas que involucran lentes ópticos en su instrumentación. Asumiendo que una onda plana llega perpendicularmente a una apertura circular de diámetro  $l$  entonces la onda  $U(r_1)$  es limitada por una entrada

espacial  $\text{circ}\left(\frac{2r_1}{l}\right)$ . El espectro de difracción  $W(u, v) = F\{W(x_1, y_1)\}$  puede ser expresado en coordenadas radiales: [18]

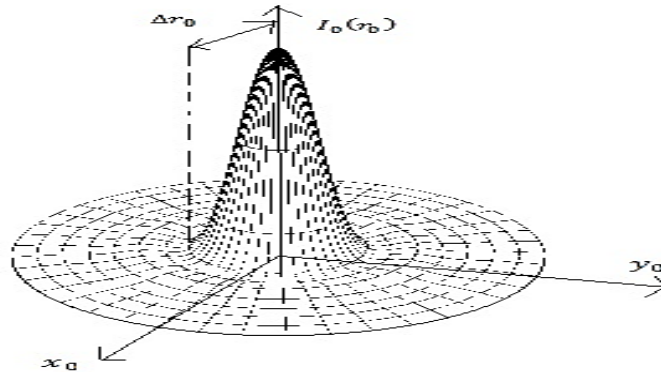
$$W(\rho) = B\{U(r)\} = B\left\{\text{circ}\left(\frac{2r_1}{l}\right)\right\} = \frac{J_1(2\pi\rho)}{\rho}, \quad (3.26)$$

y entonces:

$$U(r_0) = \frac{\exp ikz}{i\lambda z} \exp \frac{ikr_0^2}{2z} W(\rho)$$

$$U(r_0) = \frac{\exp ikz}{i\lambda z} \exp \frac{ikr_0^2}{2z} \left[ \left(\frac{\rho}{2}\right)^2 \pi \frac{J_1\left(\frac{\pi r_0}{\lambda z}\right)}{\frac{\pi r_0}{\lambda z}} \right], \quad (3.27)$$

donde  $J_1$  es el primer orden de la función de Bessel de la primera especie.



**Figura 3.12.** Patrón Airy de intensidad [4,18].

De ésta amplitud de onda la intensidad correspondiente  $I(r_0)$  puede ser reducida a:

$$I(r_0) = \left(\frac{kl^2}{8z}\right) \left[ 2 \frac{J_1\left(\frac{kr_0}{2z}\right)}{\frac{kr_0}{2z}} \right]^2. \quad (3.28)$$

La Ec. (3.28) es conocida como la fórmula de Airy para un patrón de difracción formado por una apertura circular en el CL utilizando la aproximación de Fraunhofer. Una ilustración de ésta función está dada en la Fig. 3.12.

De la Fig. 3.12 se observa que el lóbulo central de intensidad está limitado al radio  $\Delta r_0$  (primera raíz de la función de Bessel  $J_1$ ):

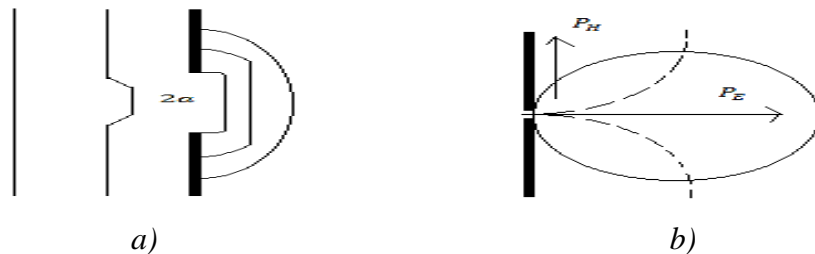
$$\Delta r_0 = 1.22 \frac{\lambda z}{l}. \quad (3.29)$$

Los demás anillos en el patrón son mucho menores en intensidad que el lóbulo principal. Ésta parte remanente de luz sigue siendo la limitante fundamental para la resolución de cualquier instrumento óptico equipado con lentes circulares o espejos. Por supuesto que la extensión  $2\Delta r_0$  del remanente es el resultado de la forma de la apertura; otras geometrías han sido probadas con el objetivo de reducir el diámetro de parte de luz. El ejemplo más popular es la apertura de anillo la cual consiste en eliminar la zona central de la apertura con un disco (de radio  $\gamma l/2$  con  $\gamma < 1$ ) [18].

#### 3.4.4.4. Difracción en el Campo Cercano

Las deducciones anteriores fueron obtenidas dentro de la aproximación básica de Helmholtz-Kirchhoff:  $r_{01} \gg \lambda$ . Para estudiar el problema en el CC se requiere utilizar la relación de Green con la condición  $r_{01} < \lambda$  para permanecer en la frontera de un objeto difractante. Por supuesto tanto en CC como en CL se deben de respetar las condiciones de concordancia en el rango  $r_{01} \approx \lambda$ .

Está experimentalmente bien reconocido que tal apertura transmite luz en el CL y ha sido propuesta por R. A. Beth la consideración de que es equivalente a un dipolo eléctrico orientado en la dirección de la polarización; entonces la distribución de energía en el CL, Fig. 3.13 a) da lugar al régimen habitual de radiación en la misma zona, Fig. 3.13 b). [18]



**Figura 3.13.** Perfiles iso-energéticos de una onda EM en el CC a) y en el CL b) de un orificio de dimensiones de sublongitud de onda [4,18].



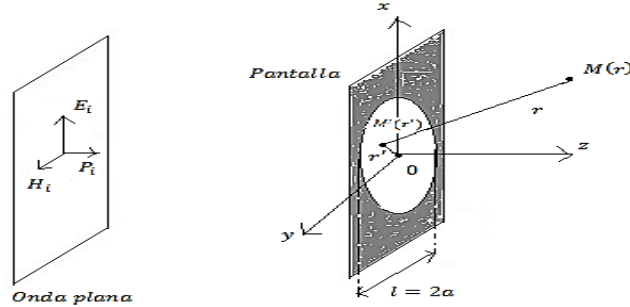
La configuración de CC más simple se refiere al problema del orificio circular en una pantalla delgada e idealmente conductora, el diámetro de la apertura siendo más pequeño que la longitud de onda ( $1 = 2a < \lambda$ ). Debido a las dimensiones submicrométricas del sistema en estudio y también a la conducción limitada de los metales en el rango de la frecuencia óptica cabe señalar que estas dos condiciones no se cumplen evidentemente en los experimentos: la conductividad limitada requiere que la pantalla sea relativamente gruesa ( $d$ ) con respecto al tamaño del orificio ( $2a$ ) lo cual consecuentemente se comporta como un embudo o como una guía de onda (Roberts Ref. [19] y Betzig Ref. [20]) lo que implica una fuerte atenuación en la transmisión y una formulación mucho más compleja del problema. En cualquier caso, el modo menor atenuado a ser transmitido, Ref. [20], sería el modo  $TE_{11}$  para el cual la energía decae a razón de  $E = E_0 \exp[-3.682 \frac{d}{a}]$ ; Esto debe de ser comparable a la energía transmitida a través de una película metálica  $E = E_0 \exp[-\frac{d}{\delta}]$  y conlleva a una apertura con radio mínimo de  $a = 3.682\delta$ . Donde  $\delta$  es la longitud de atenuación en la pantalla metálica.

Entonces supóngase un sistema con una pantalla y apertura perfectas, como se observa en la Fig. 3.14, con una onda plana homogénea con incidencia normal. Éste problema fue estudiado por R. A. Beth, Ref. [21], quien dio una solución para la transmisión en el CL, para después ser Bouwkamp, Ref. [22, 23, 24], quien sugirió una corrección de cálculos para el CC. La primera evidencia experimental de la estructura de CC ha sido atribuida a Ash, Ref. [25], usando ondas EM dentro del rango de los centímetros. A pesar del aspecto académico del problema, los intentos recientes por encontrar una solución demuestran que se basa en una física bastante compleja. Los resultados en el CC aceptables además deben de encajar con las observaciones establecidas para el CL (de Rayleigh, Ref. [26] y R. A. Beth, Ref. [21], por mencionar los principales) [18].

#### **3.4.4.5. La estructura de Campo Cercano alrededor de la apertura con dimensiones de sublongitud de onda**

Éste es justamente el problema recíproco a la dispersión de Rayleigh, Ref. [26] en una pequeña partícula metálica. La situación experimental se muestra en la Fig. 3.14. Se espera que, en los cálculos dentro del CC, las reducidas dimensiones del sistema hagan válida la aproximación de una situación estática debido a la condición  $r \ll \lambda$ .

Intuitivamente también se puede esperar que las ondeletas difractadas al borde del orificio darán lugar a una estructura rota de los campos en la región del orificio (ambos lados de la pantalla) y esa parte de la energía incidente podría pasar a través de la apertura en el espacio de la derecha [18].



**Figura 3.14.** Transmisión de una onda EM plana a través de una apertura de sublongitud de onda en una pantalla perfectamente conductora [4,18].

El primer punto conlleva a la idea de que el orificio podría ser empleado como un súper filtro espacial de colimación dando lugar a una nanofuente de luz o una nanopunta para la luz transmitida a través de un objeto plano de absorción (NSOM). El segundo punto muestra que las altas frecuencias espaciales que describen el tamaño del orificio (objeto) pueden ser replicadas como una estructura de amplitud de campo y por lo tanto podrían ser analizadas con un dedicado sistema óptico resolutorio [18].

### 3.4.4.6. Cálculos de la estructura de campo

El cálculo general aún no se ha dado, pero el caso especial de la incidencia normal ha sido estudiado por Bouwkamp, Ref. [22, 23, 24], y después por Leviatan, Ref. [27]. De la descripción experimental de la Fig. 3.13, la onda incidente en el orificio se supone como un dipolo eléctrico orientado en la dirección de la polarización ( $\mathbf{E}_i(0)$ ) y subsecuentemente de aquí sigue que los campos  $\mathbf{E}(r)$  y  $\mathbf{H}(r)$  en el punto  $M(r)$  están dados por las ecuaciones (3.30) y (3.31), respectivamente: [18]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int_{\text{apertura}} \mathbf{K}(\mathbf{r}') \wedge \mathbf{grad}_r \varphi ds, \quad (3.30)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \int_{\text{apertura}} [ik \mathbf{K}(\mathbf{r}')\varphi - \eta(\mathbf{r}')\mathbf{grad}_r \varphi] d\sigma, \quad (3.31)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda, y  $\varphi$  es la función de Green  $\varphi = \frac{\exp i.\mathbf{k}.\mathbf{(r-r')}}{|\mathbf{r-r'}|}$ . En el límite de la aproximación de Campo Cercano:

$$\eta(\mathbf{r}') = -\frac{r'}{\pi^2 \sqrt{(a^2 - r'^2)}} \mathbf{H}_0, \quad (3.32)$$

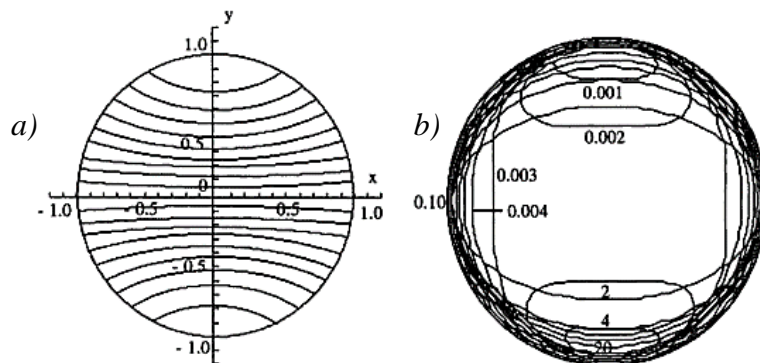
$$\mathbf{K}(\mathbf{r}') = -\frac{1}{\pi^2} \left( \sqrt{(a^2 - r'^2)} \mathbf{H}_0 + \frac{r'}{2\sqrt{(a^2 - r'^2)}} \wedge \mathbf{E}_0 \right), \quad (3.33)$$

donde  $\eta(\mathbf{r}')$  y  $\mathbf{K}(\mathbf{r}')$ , respectivamente, son densidades de carga magnética y eléctrica ficticias y las distribuciones de campo son obtenidas integrando (3.34) y (3.35), dadas las condiciones límite de la apertura: [18]

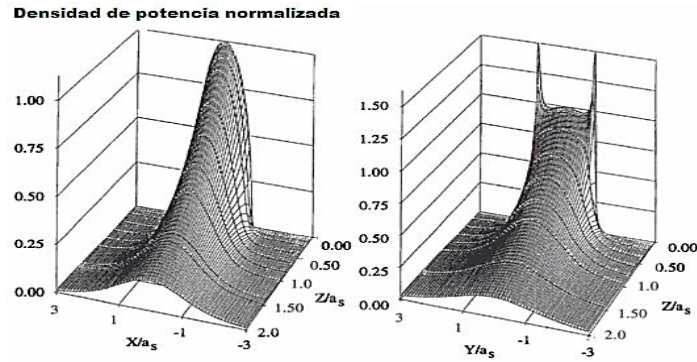
$$\Delta U + k^2 \cdot U = 0, \quad (3.34)$$

$$U = U_0 \cdot \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}], \text{ en el punto } \mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad (3.35)$$

donde la Ec. (3.34) se obtiene de la aproximación de la Ec. de Helmholtz-Kirchhoff para difracción de Campo Lejano en general, Ref. [18], y a partir de ella se deduce la solución elemental (Ec. (3.35)) para una onda plana (caso general de  $k$  complejo). Lo anterior es tratado a fondo en Ref. [16] o Ref. [17].



**Figura 3.15.** Campo eléctrico a) y magnético b) en la apertura. Pohl, Ref. [28] [18].



**Figura 3.16.** *Difusión de la densidad de potencia transmitida (promedio del componente en la dirección z del vector de Poynting: a) en el plano de polarización; b) en el plano perpendicular. Leviatan, Ref. [27] [18].*

Los mapas de campo relacionados a los campos eléctrico y magnético en el plano de la apertura son los mostrados en la Fig. 3.15. La polarización de la onda incidente induce una distribución no isotrópica la cual concentra la energía esencial al borde del orificio, Ref. [29], y más específicamente en dos máximos diametrales. Esto también se observa en las gráficas de la densidad de potencia transmitida obtenida por Leviatan, Ref. [27], la cual es reproducida en la Fig. 3.16 [18].

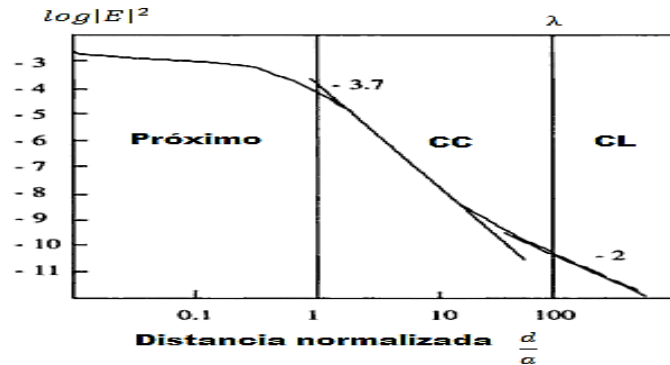
Vale la pena señalar que si el orificio se utiliza como un nanofuente de iluminación para analizar un objeto pequeño, entonces debe tenerse cuidado de esta división de la fuente ya que puede inducir efectos espurios.

Una manera de minimizar estos efectos consiste en usar luz natural no polarizada para promediar la orientación del dipolo. Además, también fue propuesto por Novotny, Ref. [31], utilizar un revestimiento metálico en el extremo de la punta, lo empleado en las técnicas de NSOM actuales, como ya se había venido comentando [18].

### 3.4.4.7. Dependencia con la distancia z

El decaimiento de la energía transmitida vs la distancia z ha sido estudiado por Dürig, Ref. [30], específicamente a lo largo del eje donde los integrandos de Bethe pueden ser calculados más fácilmente: el perfil resultante se muestra en la Fig. 3.17. De dicha gráfica se puede concluir que en el CL se recupera la Ley clásica  $1/r^2$  la cual hace consistente al CC con el CL: el orificio de sublongitud de onda puede ser considerado como una fuente de luz puntual, la potencia radiada total  $P_r$  es:

$$P_r = \frac{128}{27\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 a^6. \quad (3.34)$$



**Figura 3.17.** Densidad de energía transmitida calculada sobre eje vs distancia normalizada desde el centro de la apertura de radio  $a = \lambda/100$ . Dürig, Ref. [30] [18].

La Ec. (3.34) muestra una dependencia usual, que ya se había venido mencionando, con  $a^6$  y  $\lambda^{-4}$ , propia de los efectos de dispersión descritos por Rayleigh. En la región de CC, la variación es más pronunciada conforme se alcanza una saturación en la región inmediata a la apertura. De hecho, se debe de mencionar que éste cálculo sólo se basa en la fracción de propagación de la energía total. Una cantidad mayor se acumula en la región de CC y no se propaga, sino que se recupera entre los límites del orificio de forma similar a la energía almacenada en un interferómetro Fabry-Pérot. Ésta energía se degrada continuamente en forma de calor. En ésta región de CC el campo transversal es evanescente, no se propaga y corresponde a un muy alto momentum de amplitud imaginario de onda EM [18].

### 3.4.4.8. Análisis de Fourier en el Campo Cercano

Desde el punto de vista de la frecuencia, la interacción del orificio con la onda plana uniforme genera una estructura rota de ondeletas espaciales las cuales han hecho posible que la energía sea transferida. Dichas ondeletas no están relacionadas con la propagación de CL, sino que contribuyen a las ondas estacionarias locales de  $\lambda$  más corta, con mucho mayor momento. Debido a la necesidad de conservar el momento del fotón, la contribución lateral debe ser imaginaria y ubicarse en el rango:  $\frac{h}{\lambda} < \frac{h}{2\pi}k < \frac{h}{a}$ , donde  $k$  denota la amplitud lateral del vector de onda  $\mathbf{k} = \sqrt{u^2 + v^2}$ . El análisis y obtención de éste punto fue enfatizado y realizado primeramente por Massey, Ref. [32] [18].

Espectro espacial en una pantalla plana. La amplitud de campo eléctrico en cualquier plano  $(x, y)$  se puede considerar como una función escalar que puede también ser representada por su transformada de Fourier en el espacio de las frecuencias:

$$E(x, y, z) = \iint_{-\infty}^{+\infty} A(u, v, z) \exp[2\pi i(ux + vy)] dudv; \quad (3.35)$$

si  $u$  y  $v$  representan los componentes laterales del vector de onda  $\mathbf{k}$  y  $A(u, v, z)$  es la transformada en dos dimensiones de Fourier del campo en el plano  $z$ . Es claro que, la amplitud espectral también debe de satisfacer la relación de propagación, Ref. [17], en la dirección  $z$ , llegando a:

$$A(u, v, z) = A_0(u, v) \exp \left[ -2\pi z \sqrt{u^2 + v^2 - \frac{1}{\lambda^2}} \right], \quad (3.36)$$

donde  $A_0(u, v)$  es la amplitud espectral en el plano  $z = 0$  [18].

Los componentes laterales  $u^2 + v^2 > \frac{1}{\lambda^2}$  mayores que el vector de onda de fotón inicial, deberán ser imaginarios y la onda correspondiente evanescente en el rango de altas frecuencias. Massey, Ref. [32], realizó los cálculos para una apertura rectangular asumiendo que el campo en el plano se puede tomar, en primera instancia o aproximación, como una constante (el plano de onda es simplemente cerrado por el orificio circular). La misma cuestión se puede ejecutar con una apertura circular (Fig. 3.21):

$$E(x, y, 0) = E_i \text{circ}_a(r) \quad (3.37)$$

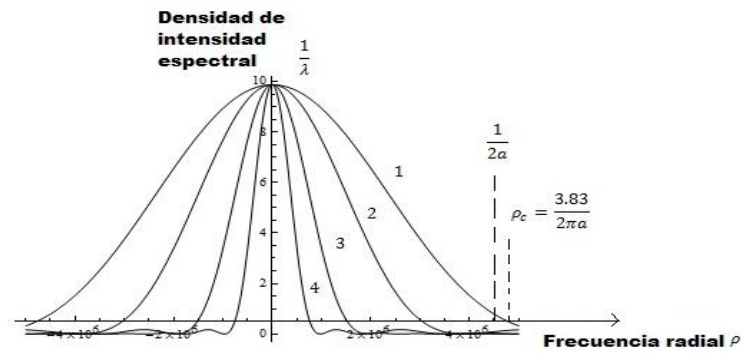
y usando la transformada de Bessel-Hankel (ver Anexo B), resulta en:

$$F\{E(x, y, 0)\} = A_0(u, v) = E_i \mathcal{B}\{\text{circ}_a(r)\}, \quad (3.38)$$

$$F\{E(x, y, 0)\} = \left[ \frac{J_1(2\pi a \rho)}{a \rho} \right], \quad (3.39)$$

donde  $J_1$  es la función de Bessel de orden cero y  $\rho$  es la coordenada radial de la frecuencia en el plano  $(u, v)$ . En éste formalismo, el espectro de intensidad bidimensional es una función cilíndrica simétrica  $\left[\frac{J_1(2\pi a\rho)}{a\rho}\right]^2$  como es ilustrado en la Fig. 3.19. Se puede observar que se puede definir una frecuencia de corte  $\rho_c$  en el primer cero de la función de Bessel  $J_1$ :

$$2\pi a\rho_c = 3.83 \quad \rho_c = \frac{0.6}{a}. \quad (3.40)$$



**Figura 3.18.** Espectro espacial de la intensidad transmitida a través de una apertura circular a incidencia normal, en la aproximación de campo constante: 1. En el plano del orificio; 2. En  $z = a/\pi$ ; 3. En  $z = a/2$ ; 4. En  $z = a$  [4,18].

Cabe señalar que el espectro es independiente de la longitud de onda  $\lambda$ , siendo el único parámetro presente el tamaño de la apertura  $a$ . Éste resultado se considera como una aproximación satisfactoria, pero siendo un tanto más riguroso, el campo  $E_0(x, y, 0)$  en el orificio debe ser calculado del modelo de Bethe-Bouwkamp, Ref. [22], (Fig. 3.14), de tal manera que se tomen en cuenta las variaciones dentro de los límites del orificio. En este caso la proyección del campo sobre el plano  $(x, y)$  ya no es un escalar  $E_x$  sino que tiene que ser representado por dos componentes:

$$[E_0(x, y)]_x = -\frac{4i\omega}{3c} \frac{2a^2 - x^2 - 2y^2}{\sqrt{a^2 - x^2 - 2y^2}} E_i, \quad (3.41)$$

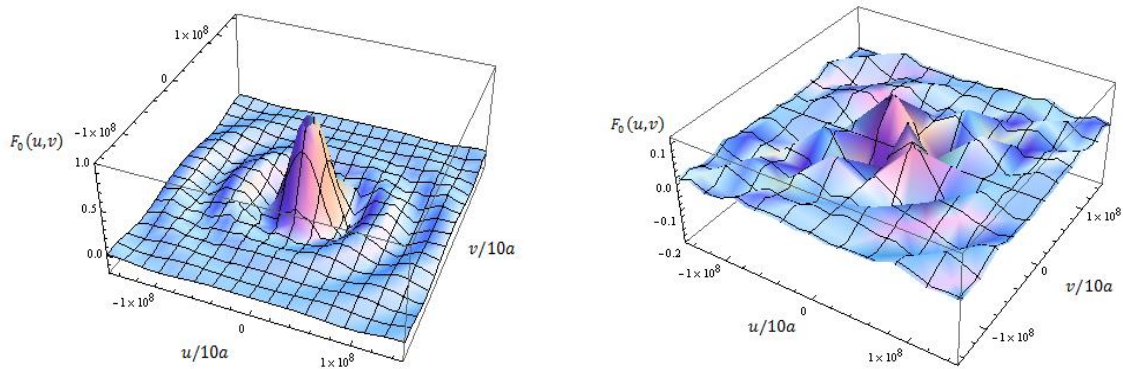
$$[E_0(x, y)]_y = -\frac{4i\omega}{3c} \frac{xy}{\sqrt{a^2 - x^2 - 2y^2}} E_i. \quad (3.42)$$

Para los dos componentes rectangulares de  $E_0$  en un punto  $(x, y)$  dentro de la apertura. Los cálculos de la transformada en dos dimensiones de Fourier para las Ec. (3.41) y (3.42) fueron realizados por Van Labeke, Ref. [33] (Fig. 3.19), dadas por:

$$(F_0)_x = -\text{Cos}(ak) \frac{3v^2}{a^2k^4} + \text{Sen}(ak) \frac{a^2u^4 + 3v^2 + a^2u^2v^2}{a^3k^3}, \quad (3.43)$$

$$(F_0)_y = +\text{Cos}(ak) \frac{3uv}{a^2k^4} + \text{Sen}(ak) \frac{uv(-3 + a^2u^2 + a^2v^2)}{a^3k^5}. \quad (3.44)$$

Las contribuciones más importantes surgen obviamente de la componente  $x$ , la cual sin embargo, ya no es exactamente simétrica; mientras que la componente  $y$  muestra un comportamiento más complejo con una amplitud cero a una frecuencia cero. Estas distorsiones vienen de la anisotropía introducida por la dirección de polarización del haz incidente. No obstante, debe recordarse que estos cálculos son solamente indicativos. [18]



**Figura 3.19.** Espectro bidimensional de Fourier de los dos componentes del vector de campo eléctrico en un punto  $M(x, y)$  en el orificio. Van Labeke, Ref. [33] [4,18].

De la discusión anterior es de notarse que el dominio de la frecuencia relevante a la forma del orificio es limitado por una frecuencia de corte la cual es aproximadamente proporcionalmente inversa al ancho de la apertura ( $1/a$ ), ejemplo, en cualquier caso mucho más grande que la resolución  $1/\lambda$  de la onda incidente, Fig. 3.18.

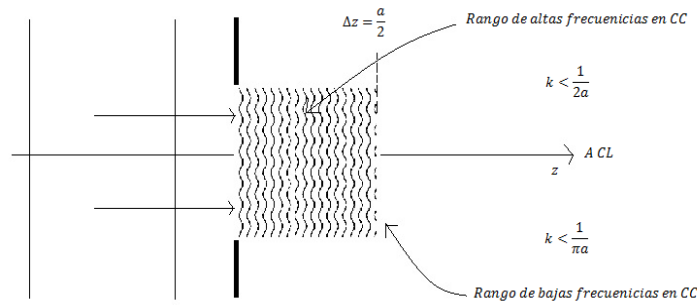
Regresando a la dependencia en  $z$  del Campo Cercano, Ec. (3.36), parece ser que el dominio de altas frecuencias del espectro, Fig. 3.18, se refiere esencialmente a las frecuencias tales como  $\rho \approx k \gg 1/\lambda^2$  los que implica que en el Campo Cercano el espectro de la onda evanescente lateral varía como:



$$A(u, v, z) \approx A_0(u, v) \exp[-2\pi kz]. \quad (3.45)$$

Con ésta aproximación se observa entonces que la amplitud de altas frecuencias del espectro decae siguiendo una cuasidependencia exponencial con  $z$  y con la longitud  $d_f = 1/2\pi k$ , a mayor frecuencia, menor será la atenuación, como se puede apreciar en la Fig. 3.18. Por lo tanto, sí el dominio significativo de Campo Cercano se toma en el rango de  $\rho \approx 1/\pi a$ , entonces, como se indica en la Fig. 3.20, la correspondiente extensión en  $z$  del Campo Cercano es la descrita por:

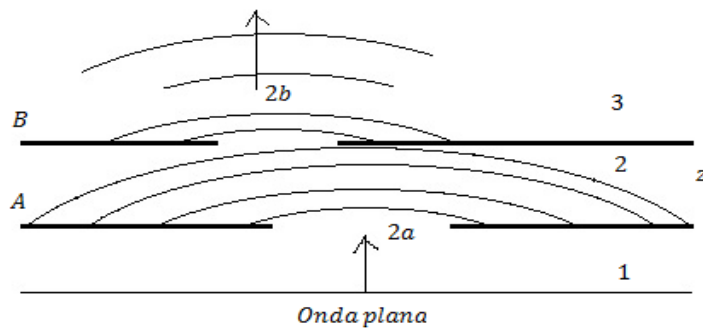
$$\Delta z \approx \frac{a}{2}. \quad (3.46)$$



**Figura 3.20.** Extensión de las altas frecuencias dentro del Campo Cercano [4,18].

Aquí también se puede notar que la extensión del espectro en un plano  $z$  es controlada por la distancia  $z$ : a menor distancia  $z$  mayor frecuencia de corte [18].

### 3.4.5. Cálculo de la energía transferida al detector



**Figura 3.21.** Transformación recíproca de una onda evanescente dentro de un modo de propagación debido a difracción en una apertura de sublongitud de onda [4,18].

Considerando que el orificio  $B$ , Fig. 3.21, se escanea sobre el objeto  $A$ , la intensidad transmitida en el Campo Lejano del medio 3 puede ser detectada cuando  $B$  pasa sobre  $A$ ; esto es la base del microscopio NSOM en el modo transmisión.

El cálculo de la energía que el detector recibe a una distancia  $Z$  en frente de  $B$  fue hecho por Vogoureux *et al*, Ref. [34, 35], asumiendo por razones de simplicidad matemática que los orificios  $A$  y  $B$  son aperturas lineales lo cual reduce el problema al caso unidimensional.

Del formalismo de Massey, se dedujo el campo evanescente en la apertura  $B$  ( $z = \varepsilon$  y  $x = X$  posición desplazada) y se obtuvo el espectro angular a la salida de  $B$  y finalmente el campo en la posición del detector  $z = Z$  en el Campo Lejano.

La comparación se hace con el campo que se habría recibido si la pantalla  $B$  fuera removida.

Claramente aparece, que la captura de altas frecuencias está directamente relacionada a la presencia de la pantalla  $B$ . También parece que la resolución efectiva (la frecuencia de corte a la salida de  $B$  de un microscopio depende del tamaño de la apertura  $B$ , pero también de la distancia de trabajo  $\varepsilon$  que muestra que el rendimiento del microscopio depende del objeto); ésta es la principal razón para la súper-resolución, pero esto dará lugar a algunas dificultades en la definición de la resolución del sistema considerando la teoría de sistemas lineales que requiere el método para ser independiente de la señal de entrada [18].

# Capítulo 4

## Procedimientos experimentales

### 4.1. Configuraciones en NSOM

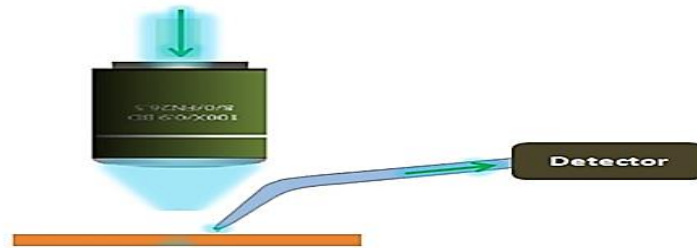
En la actualidad, con los dispositivos que realizan Microscopia de Campo Cercano y debido a la gran investigación que diferentes científicos han efectuado, se puede acceder a una gran variedad de modos de NSOM, dependiendo de las necesidades, condiciones y/o características de la muestra, lugar dispuesto para el equipo o ambiente en el cual se lleve a cabo un análisis o medición.

Con el aparato que se cuenta dentro del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica (IICO) y con el cual se realizó el presente Trabajo de Investigación, se puede realizar Microscopia Confocal, así como se permiten dos tipos de microscopia tipo NSOM, de Colección y de Reflexión, además de poder efectuar Microscopia AFM en solitario de muy alta resolución. Ésta última ya se trató en el Capítulo 2, mientras que las dos microscopias NSOM se abordarán en las siguientes subsecciones. Es en la implementación de NSOM, Reflexión y Colección, y AFM donde se centrará el desarrollo de la presente Tesis.

#### 4.1.1. NSOM en modo Colección

En éste método de Microscopia de Campo Cercano se recoge luz en la proximidad de la superficie a través de una pequeña apertura en la sección final de la punta. En el modo de Colección en NSOM se pueden observar campos de evanescencia, plasmones oscuros, nanoantenas, pozos cuánticos y otras características de CC que no se pueden detectar en CL.

Los escáneres diseñados especiales pueden hacer que la punta escanee la superficie mientras la fuente de excitación es estacionaria y localizada en la misma estructura de la superficie. Las imágenes AFM y NSOM son simultáneamente adquiridas con la misma punta para obtener datos topográficos y NSOM completamente correlacionados sin necesidad de cambiarla. La Fig. 4.1 muestra un esquema sencillo sobre cómo es que se tiene el arreglo para NSOM en modo Colección [38].



**Figura 4.1.** Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo Colección [4,38].

Para poder identificar correctamente las secciones de CC y CL dentro del arreglo de NSOM en cuestión, la Fig. 4.2 presenta la distribución en un acercamiento hacia la sección de la punta con la muestra para capturar las características presentes involucradas en la interacción entre ambos componentes. Tal arreglo, incluye, además, de un haz láser externo que provee de iluminación al sistema, un detector fotomultiplicador para la colección de la señal capturada por la punta a través de su paso por la superficie de la muestra, una computadora y una unidad de control para el manejo de la muestra además de la ubicación de la punta así como la adquisición de imágenes

Cabe señalar que el láser mostrado en la Fig. 4.2 es sólo de ejemplificación ya que en la investigación llevada a cabo se trabajó con un haz en la región del visible de longitud de onda de 532 nm, en la zona del color verde [6].

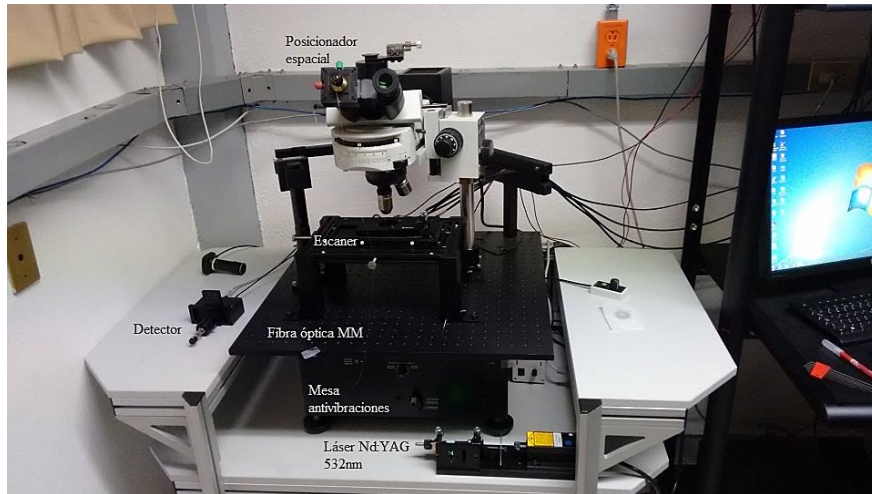


**Figura 4.2.** Configuración NSOM modo Colección, acercamiento [4,6].

Como puede observarse en la Fig. 4.2, NSOM en modo Colección tiene una distribución de elementos como sigue: un láser de 532 nm 0.45 mW y polarización lineal vertical (con respecto al eje de polarización de una película Polaroid convencional) a modo de fuente de luz, que ilumina a la muestra desde la sección de arriba mediante un objetivo de microscopio con magnificación 50x y una apertura numérica (NA) de 0.40, esto es posible debido a que el haz saliente de la fuente monocromática se canaliza utilizando una fibra óptica multimodo, la cual se dirige hacia el objetivo. La luz incidida sobre la muestra es reflejada por la misma y colectada por una punta, realizada ésta con los métodos que se discutieron en el Capítulo 3, la cual también contiene de una fibra óptica multimodo en su final y que manda, a su vez, la información recabada durante el proceso hacia un detector fotomultiplicador compuesto por fototubos, que amplifican la señal recibida desde la punta y la dirige hacia un instrumento electrónico (Photon Counter) para convertirla a señal TTL (voltaje) para observarla y monitorearla. Enseguida la computadora se encarga de desplegar en pantalla los datos recabados mediante un software, con base en el lenguaje de alto nivel LabView, propio de la empresa responsable de la manufactura del dispositivo microscopio.

Cabe señalar que dentro de este modo de NSOM es donde se presenta realmente el fenómeno de Campo Cercano. Ya que es aquí donde la distancia punta-muestra, es decir “colector” y muestra, es menor que la longitud de onda utilizada y debido a ello es que el límite de difracción de Abbe se sobrepasa y se pueden obtener detalles a escala nanométrica.

La Fig. 4.3 muestra la configuración de NSOM en modo Colección implementada físicamente dentro del laboratorio de Espectroscopia II, el cual fue el lugar destinado para colocar el equipo dentro del Instituto de Investigación.



**Figura 4.3.** Configuración de NSOM en modo Colección dentro del laboratorio [4].

#### 4.1.2. NSOM en modo Reflexión

Este modo de Microscopia de Campo Cercano ofrece la posibilidad de obtener imágenes de alta resolución a partir de muestras opacas. Para realizar NSOM de modo Reflexión se necesita una clara separación entre la trayectoria de excitación y la trayectoria de recolección. Las puntas NSOM sobre tuning fork que provee la empresa Nanonics®, encargada de la manufactura del instrumento empleado, proporcionan fácilmente tal separación y permiten la visualización en modo Reflexión de forma sencilla.

El modo de Reflexión en NSOM es ideal para cartografiar las propiedades ópticas de los límites de grano en grafeno y otros materiales 2D. También plasmones y dispositivos fotónicos se caracterizan a menudo con éste tipo de microscopia [39].

La Fig. 4.4 muestra un esquema sencillo sobre cómo es que se tiene el arreglo para NSOM en modo Reflexión.



**Figura 4.4.** Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo Reflexión [4,39].

Para poder identificar correctamente las secciones de CC y CL dentro del arreglo de NSOM en cuestión, la Fig. 4.5 presenta la distribución en un acercamiento hacia la sección de la punta con la muestra para capturar las características presentes involucradas en la interacción entre ambos componentes.

El procedimiento en NSOM de modo Colección presenta los mismos elementos con respecto al anterior NSOM de modo Reflexión en la cuestión de iluminación de muestra con un haz láser, detección de dicho haz, control de elementos así como de la adquisición de imágenes [6].

En la Fig. 4.5 se observan las diferencias descritas que posee NSOM de modo Reflexión en comparación con NSOM de modo Colección.

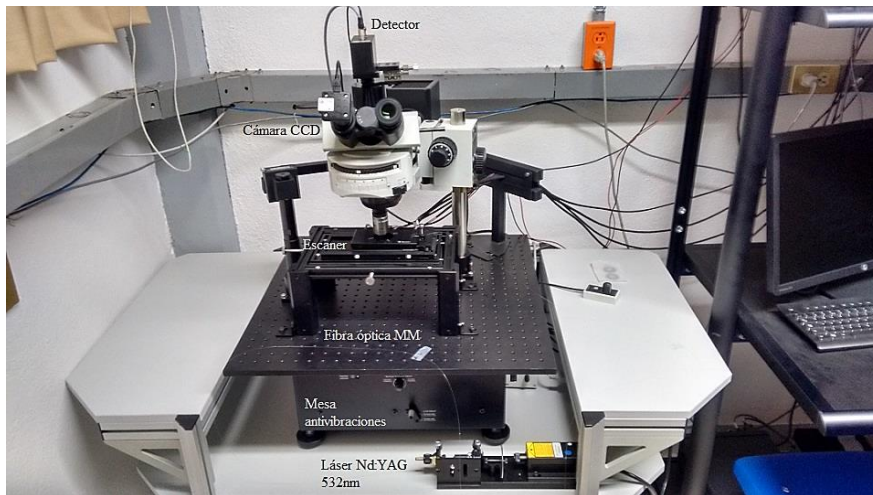


**Figura 4.5.** Configuración NSOM modo Reflexión [4,6].

La diferencia entre ambos modos de NSOM recae en que ahora la luz incidente por la punta sobre la muestra es reflejada por la misma y colectada por un objetivo de microscopio con magnificación 50x y una apertura numérica (NA) de 0.40, donde a través de él la información recabada durante el proceso llega a un detector fotomultiplicador y se efectúa un proceso similar de conversión de señales y adquisición de imágenes como en NSOM de modo Colección.

La Fig. 4.6 muestra la configuración de NSOM en modo Reflexión implementada físicamente dentro del laboratorio de Espectroscopia II.

Cabe señalar que existe una diferencia de potencia entre ambos métodos y esta es porque en el modo de Colección se necesita de una mayor ya que como la punta que recolecta la reflexión desde la muestra se encuentra muy cerca de ésta el spot de luz capturado es muy pequeño y por ende será muy débil la señal registrada y consecuentemente lo será el voltaje convertido; mientras que en el modo de Reflexión la señal colectada desde la muestra abarca un área mayor, ya que se hace por el objetivo de microscopio y la potencia necesaria no será muy grande.



**Figura 4.6.** Configuración de NSOM en modo Reflexión dentro del laboratorio [4].

#### 4.1.3. NSOM en la actualidad y tópicos de relevancia

Aunado a los métodos de NSOM detallados, Nanonics© ofrece un tercer tipo de Microscopia de Campo Cercano, el de Transmisión, Fig. 4.7.

En NSOM de modo Transmisión, la luz de la punta se transmite a través de la muestra y se recoge posteriormente. Es un método ideal para observar muestras transparentes o semitransparentes, por ejemplo células o estudios de absorción. Además, ya que NSOM puede operar en líquido sin alguna dispersión permitiendo la formación de imágenes de células vivas. Es una técnica fácil y potente para implementar imágenes ópticas de alta resolución en una amplia variedad de muestras [74].



**Figura 4.7.** Sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo transmisión [4,74].



Como tal, la Microscopía Óptica en Campo Cercano continúa creciendo en uso, especialmente para el microscopista interesado en obtener la resolución óptica más alta posible.

Sin embargo, NSOM no se limita a servir únicamente como un instrumento de imagen/microscopía; también puede utilizarse para la manipulación, fabricación y procesamiento de muestras a escala nanométrica. Una amplia variedad de aplicaciones NSOM fuera del ámbito de la imagen están evolucionando, incluyendo el mecanizado por láser de precisión, la litografía óptica a escala nanométrica y la liberación localizada de compuestos enjaulados [6].

Un ejemplo de desarrollo en conjunto entre NSOM y otras técnicas es el empleo de la fluorescencia como modo de contraste cada vez con más frecuencia. La luz de excitación sale de la punta NSOM y excita la fluorescencia en la muestra que se recoge desde abajo usando un objetivo con apertura numérica alta.

La luz recogida se pasa a través de filtros para retirar la luz de excitación y luego se proyectan imágenes sobre el área activa de un detector fotodiodo de avalancha (APD, por sus siglas en inglés) de alto rendimiento cuántico. La salida del módulo de recuento de fotones se envía al controlador tipo AFM donde un chip de recuento de fotones almacena los conteos en el píxel apropiado [72].

Las puntas de NSOM también han sido campo de estudio, las cuales se han implementado como biosensores nanométricos a partir de estudios comenzados a finales del año 1998 hasta la actualidad. Ref. [73] incluye una explicación más a fondo acerca de las aplicaciones de las puntas de NSOM [73].

Dentro de las más novedosas aplicaciones con NSOM está el utilizarla como una herramienta para el análisis de dispositivos optoelectrónicos. En éste caso se utiliza una punta de NSOM como fuente de luz para excitación cuando el dispositivo investigado por sí mismo funciona como detector. Esto puede ser considerado como una extensión de la técnica Óptica / Haz Láser de Corriente Inducida / Voltaje (O/LB/CN, en inglés) más allá del límite de difracción.

Consecuentemente éste tipo de NSOM en modo emisión se denomina como Corriente Inducida por Haz Óptico de Campo Cercano / Voltaje de Corriente Ópticamente Inducida

de Campo Cercano (NOBIC, por sus siglas en inglés) / V. Debido que las señales NOBIC / V son débiles, se usa un amplificador lock-in para obtener suficiente razón de señal. En algunos experimentos sólo la amplitud de la señal NOBIC se analiza mientras que la información de la fase usualmente se ignora [75,76].

Algunas de las limitaciones de la Microscopía Óptica de Campo Cercano incluyen:

- Distancia de trabajo prácticamente nula y una profundidad de campo extremadamente pequeña.
- Tiempos de exploración extremadamente largos para imágenes de alta resolución o con grandes áreas de análisis en muestras.
- Muy baja transmisividad de aperturas más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente.
- Sólo se pueden estudiar las características de la superficie de las muestras.
- Las puntas de fibra óptica son algo problemáticas para la obtención de imágenes de materiales blandos debido a sus altas constantes de resorte, especialmente en el modo shear-force [6].

NSOM está todavía en su “infancia”, y se necesita más investigación para desarrollar técnicas de fabricación de puntas mejoradas y mecanismos de retroalimentación más sensibles. El futuro de la técnica puede realmente yacer en el refinamiento de los métodos de Campo Cercano sin apertura (incluyendo interferometría), algunos de los cuales ya han alcanzado resoluciones del orden de 1 nm.

Sin embargo, las resoluciones típicas para la mayoría de los instrumentos de NSOM varían alrededor de 50 nm, que es sólo 5 o 6 veces mejor que la obtenida mediante la microscopía confocal de barrido. Este aumento moderado en la resolución tiene un costo considerable en el tiempo requerido para configurar el instrumento NSOM para la imagen apropiada, y en la complejidad de la operación.

La mayor ventaja de NSOM reside probablemente en su capacidad para proporcionar datos ópticos y espectroscópicos con alta resolución espacial, en combinación con información topográfica simultánea.

La combinación de mediciones de Fuerza Atómica y Microscopía Óptica de Exploración de Campo Cercano ha demostrado ser un enfoque extremadamente poderoso en ciertas

áreas de investigación, proporcionando nueva información sobre una variedad de tipos de muestras que simplemente no es alcanzable con microscopía de Campo Lejano. [6]

## 4.2. Entorno de trabajo

Dentro del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, en laboratorio de Espectroscopia II, se adecuó un espacio para la habilitación y posicionamiento del dispositivo microscopio además de la parte electrónica que éste involucra y el equipo de cómputo que controla todo lo anterior.

En la Fig. 4.8 se muestra el lugar y la distribución de los equipos.



**Figura 4.8.** *Sección del Laboratorio de Espectroscopia II correspondiente al área donde se implementó la Microscopía Óptica de Campo Cercano [4].*

La colocación de cada uno de los artefactos se hizo de tal manera que se tuviera todo al alcance del microscopista, en éste caso tesista, y así no tener problemas al momento de realizar alguna medición o escaneo.

Dentro de la sección destinada, el ambiente debe de ser lo más seco posible y tener una similitud a un cuarto limpio, ya que cualquier presencia de polvo en alguna muestra analizada puede provocar un malfuncionamiento de los dispositivos desencadenando en la muy probable descompostura de alguno de ellos, principalmente las puntas o el daño del sistema de retroalimentación.

Del mismo modo el ruido es un factor importante a tomar en cuenta, debido a que en gran presencia puede alterar las mediciones llevadas a cabo dando lugar a representaciones no reales de la muestra o a la presencia de sobresaltos o rayas. Por lo cual el lugar igualmente

debe de reunir las características adecuadas de estar lo más lejano de fuentes de ruido o sonidos fuertes o de tener un aislamiento de tal elemento. En consideración de lo anterior se utilizó una mesa antivibraciones, sobre la cual descansa el microscopio, con el fin de disminuir los posibles impactos o perturbaciones que se pudieran presentar a lo largo de alguna medición. La mesa es de la empresa Minus k® Technology con un soporte de peso máximo de 48 kg y un control ajustable de nivelación.

La iluminación así mismo es parte crucial dentro del laboratorio. Como se puede observar en la Fig. 4.8 (parte izq.), se optó por colocar una cortina que divide otra sección del mismo laboratorio con la finalidad de que llegara la mínima cantidad de luz hacia donde se estuvo trabajando, ya que ésta podía afectar el desarrollo de la microscopia debido a la ultrasensibilidad de los fototubos de los cuales está hecho el detector; Además, también se recubrieron las ventanas con una película oscura para cumplir con el mismo propósito. De igual manera el control de las luminarias se adaptó para estar dentro de la misma sección del laboratorio y tener la capacidad de sólo iluminar ésta parte.

#### **4.2.1. Equipo MultiView2000 de compañía NANONICS©**

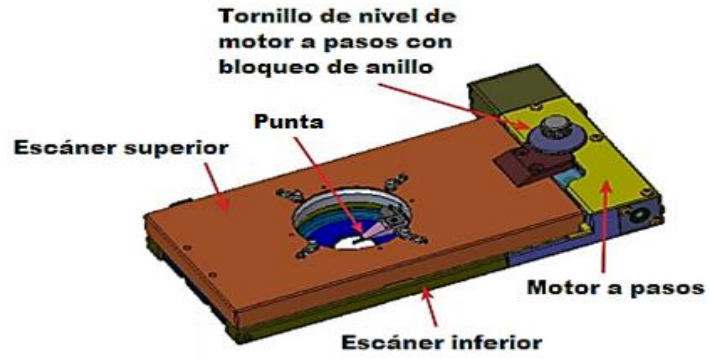
Los dispositivos que conforman a la unidad de investigación en microscopia tienen su origen en distintos lugares además de poseer variadas aplicaciones específicas para que, en conjunto, se pueda realizar el trabajo adecuadamente.

Los componentes empleados son los que se describen a continuación.

- Cabezal MV2000.

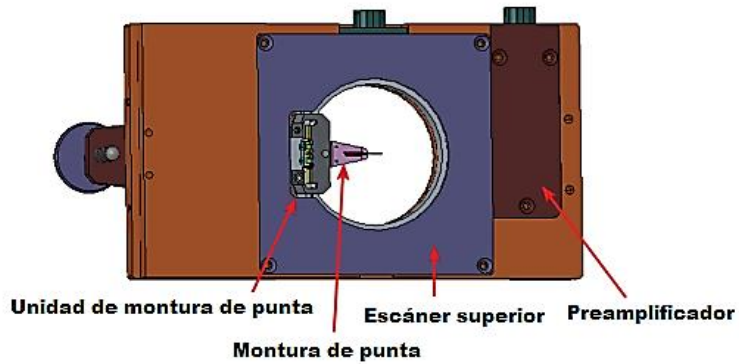
Es el corazón del sistema y contiene un preamplificador, escáner de muestras (escáner inferior), escáner superior, punta, una sección encargada de portar a la punta encargada del escaneo, una montura de la punta, un motor a pasos en *Z* y conectores eléctricos. La muestra es colocada en el escáner inferior, el cual realiza el escaneo de la misma.

La Fig. 4.9 muestra un diagrama del cabezal con la señalización de las partes que lo componen [70].



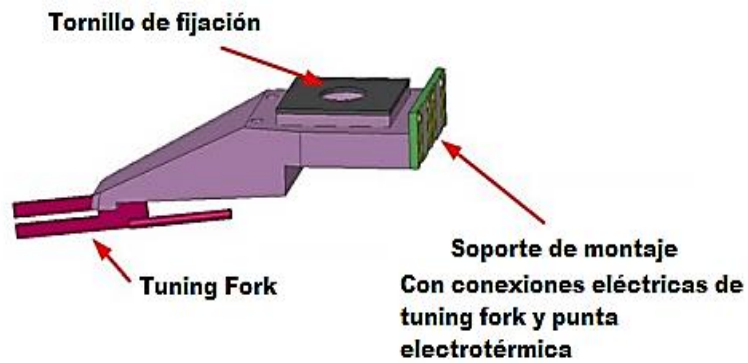
**Figura 4.9.** Partes conformantes del cabezal MultiView 2000 [70].

- Escáner superior.



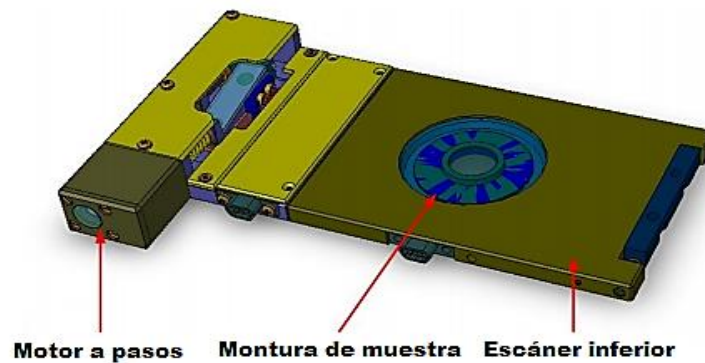
**Figura 4.10.** Escáner superior del equipo MV2000, visto por debajo [70].

- Montura de punta.



**Figura 4.11.** Montura de punta del equipo MV2000 [70].

- Escáner inferior.



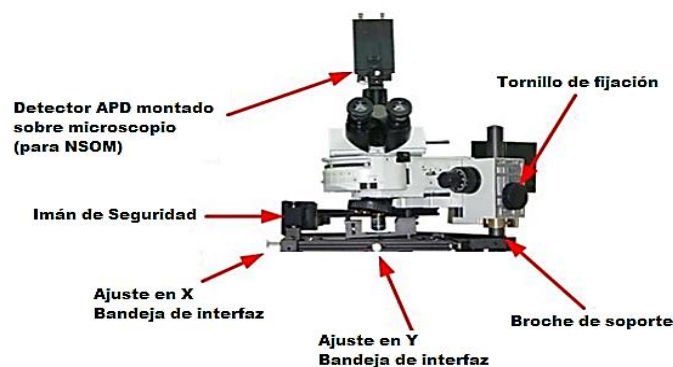
**Figura 4.12.** Escáner inferior del equipo MV2000, visto desde arriba [70].

- Microscopio.

El microscopio mostrado en la Fig. 4.13 es parte de los equipos de la empresa Nanonics©, con base en Israel, diseñado por la empresa americana Olympus, perteneciente a la familia BX51, y está planteado para proporcionar información óptica con la poderosa microscopía vertical que lo compone.

Ésta configuración permite la recolección de la luz reflejada por la muestra.

Los sistemas MultiView (MV) de Nanonics© están diseñados para integrarse completamente con ésta configuración: el cabezal MV2000 se coloca en el centro de los objetivos de microscopio con una vista completa en el eje Z, arriba y abajo. Esto permite operaciones en NSOM, como la de Reflexión. [70]



**Figura 4.13.** Microscopio Olympus del sistema MV2000 de Nanonics© [70].

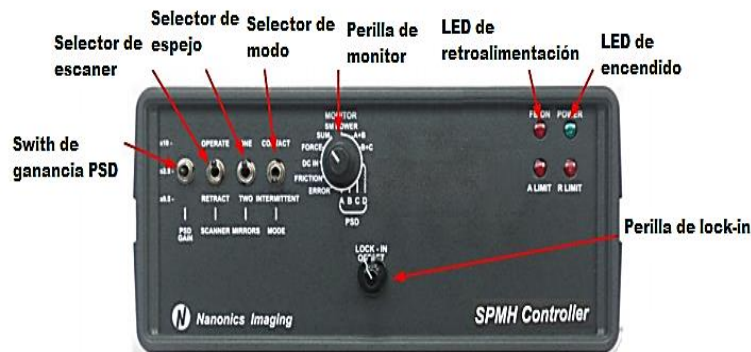
- Controlador SPMH.

El controlador SPMH tiene las siguientes funciones:

Procesamiento de la señal de error a través del amplificador lock-in integrado y las ganancias de retroalimentación PID, proporcional-integral-derivativa.

Provee de señales al preamplificador y a la posición en Z del motor a pasos. [70]

La Fig. 4.14 contiene la imagen del controlador SPMH con las partes que lo componen en su parte frontal y en la Tabla 4.1 se da una descripción de cada uno de los controles.



**Figura 4.14.** Controlador SPMH, panel frontal [70].

- Operador piezoeléctrico de alto voltaje (HV).

Éste aparato, Fig. 4.15, procesa las señales que vienen del controlador SPMH y suministra las señales de alto voltaje necesarias para mover el escáner de altura en el eje Z. Además, recibe las señales X – Y de bajo voltaje desde la interfaz DT y las convierte a señales de alto voltaje necesarias para realizar un escaneo X Y.

Los displays para cada canal (ejes X, Y, Z) muestran los voltajes que son aplicados en cualquier momento. Esos voltajes son monitoreados durante un escaneo para verificar que los valores son lógicos y que el escáner está funcionando correctamente [70].



**Figura 4.15.** Operador piezoeléctrico HV, panel frontal [70].

- Adaptador de bajo voltaje.

Se utiliza para seleccionar cuáles escáneres se usarán para un escaneo sobre los ejes X – Y – Z, Fig. 4.16 [70].



**Figura 4.16.** Adaptador de bajo voltaje, panel frontal [70].

- Interface DT híbrida.

Contiene el conversor ADC/DAC que proporciona una interfaz entre las tarjetas de traslado de datos (DT, por sus siglas en inglés) en la computadora, y el controlador SPMH. Éste aparato provee de entradas análogas y digitales desde dispositivos externos para ser sincronizadas con el escaneo. Fig. 4.17 [70].



**Figura 4.17.** Dispositivo DT, panel frontal [70].

- Fuente de alimentación del sistema.

Conecta el controlador SPMH, la interfaz DT híbrida y el operador piezoeléctrico de alto voltaje [70].

- Computadora.

Nanonics© proporciona una computadora de escritorio con una tarjeta de DT y el software NWS. Éste último permite definir los parámetros de control y escaneo [70].



- Dispositivo TANK.

Encargado de mantener la comunicación entre el ordenador y los elementos de electrónica mencionados conformantes del equipo.



**Figura 4.18.** *Dispositivo TANK, panel frontal [4].*

- Contador y fuente de alimentación (Photon Counter).

Es empleado sólo en escaneos de NSOM y tiene dos funciones:

- 1) Provee de alimentación al detector.
- 2) Cuenta los pulsos producidos por el detector y convierte la frecuencia (señal TTL) a un voltaje análogo a la salida.



**Figura 4.19.** *Contador y fuente de alimentación, panel frontal [70].*

- Detector.

Es un detector fotodiodo de avalancha (APD, por sus siglas in inglés); éste es un dispositivo electrónico semiconductor altamente sensible que explota el efecto fotoeléctrico para convertir luz en electricidad.

Los APD son el análogo semiconductor a los fotomultiplicadores comunes [77].

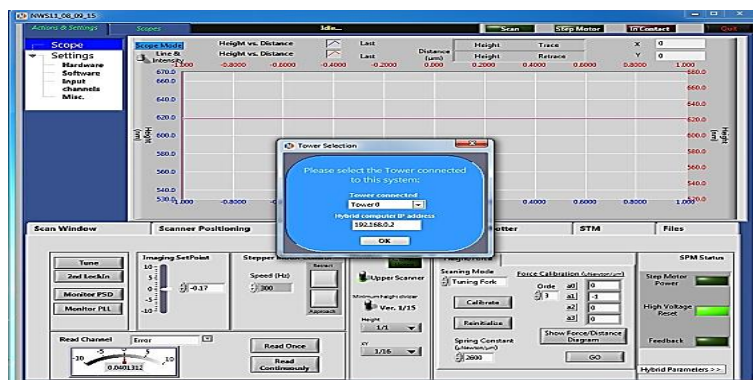


**Figura 4.20.** *Detector APD* [4].

Además de los instrumentos, por los cuales está conformado el sistema MV2000, ya descritos, una parte también importante del microscopio, y sin la cual no se podrían obtener resultados, es el software con el que se maneja y monitorea todo el anterior instrumental.

El programa *Nanonics® Imaging's Nano Work Shop SPM Controller* (NWS11, por su nombre y siglas en inglés) fue desarrollado en un lenguaje LabView por la empresa Nanonics®, misma del equipo en general, con la finalidad de tener en un solo lugar todo lo necesario para verificar los procesos de obtención de imágenes además de poder adecuarlos a cada una de las necesidades y especificaciones del usuario.

Inicialmente el software pide realizar de manera correcta la comunicación con el dispositivo TANK por medio de la elección de una dirección IP asignada a tal aparato. En la Fig. 4.21 se muestra el panel frontal con el que se inicia el software junto con la ventana de selección de la mencionada dirección IP.



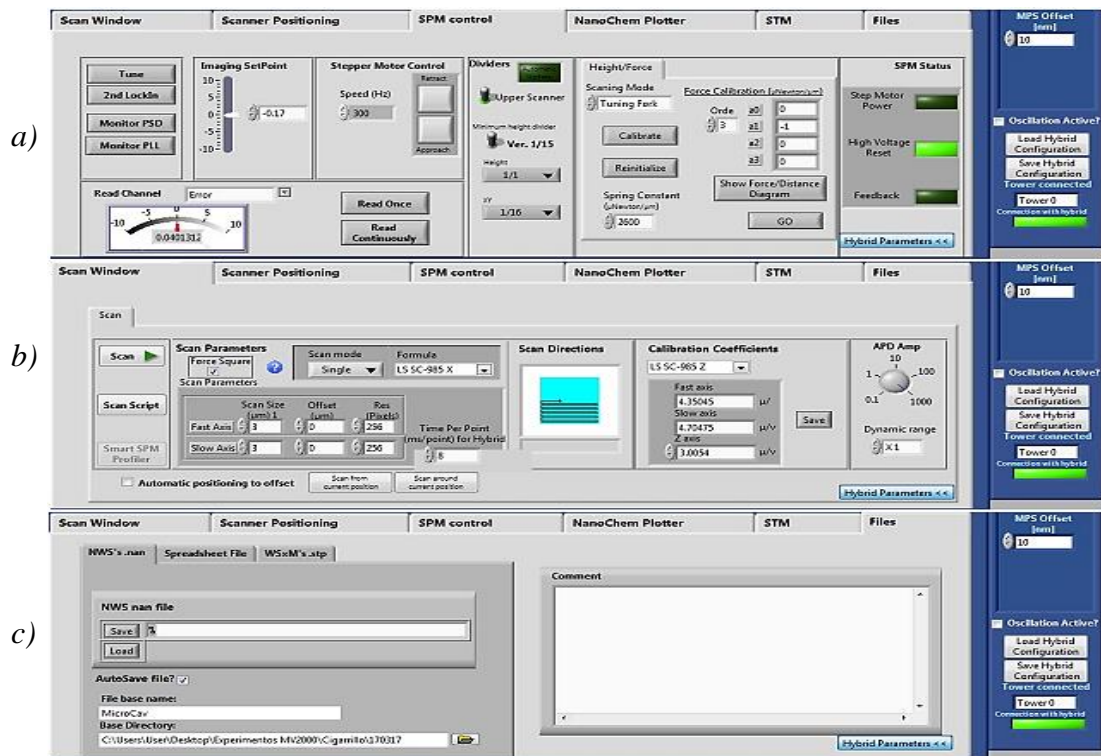
**Figura 4.21.** *Panel frontal de programa NWS11 con ventana de selección de dirección IP para comunicación con dispositivo TANK* [4].

Enseguida de la elección adecuada de la dicha dirección, el programa puede ser utilizado correcta y completamente para ejecutar el proceso de escaneo de muestras. La Fig. 4.22 contiene un indicador en tonalidad verde, que señala el buen funcionamiento y conexión del TANK, en la parte inferior derecha. El panel frontal del NWS11 se compone de seis pestañas conteniendo una variedad de opciones para adecuar las mediciones a los requerimientos del usuario. En la presente se emplearon tres de esas pestañas ya que con ellas se aseguraba el total manejo de las características demandadas para una buena obtención de imágenes.

La primera pestaña, Fig. 4.22 a), permite el control de la punta además de verificar su comportamiento y movimientos a lo largo de toda la medición. Ésta tiene las funciones de ejecutar la “entonación” de la punta para asegurar así un modo de retroalimentación de fase (elección del tipo AFM ya descrito); cotejar la magnitud del *Error*, dependiente del parámetro *Setpoint*, al cual estará sujeto el movimiento de la punta en  $-z$  al momento de acercarse a la muestra; manejar las direcciones de movimiento del motor a pasos ( $+z$  o  $-z$ ) así como de su velocidad; la elección del modo escaneo, el cual en todo el presente Trabajo de Investigación se manejó como de *Tuning Fork*; entre muchas otras funciones.

Dentro de la segunda pestaña, Fig. 4.22 b), se lleva a cabo la configuración del tamaño de ventana con el cual se hará el escaneo, es decir, que medidas tendrá las imágenes resultantes en los ejes  $x$  y  $y$ ; el escogimiento de la dirección en la cual se moverá la punta durante el proceso,  $x$  o  $y$ , lo que implica el cambio de la *Fórmula* con la que se trabaja internamente al momento de elaborar el procedimiento por completo; o la modificación de la magnitud de la amplificación de la señal TTL, que vendrá de la señal colectada en los métodos de NSOM, debiendo ser de igual valor al elegido en el contador.

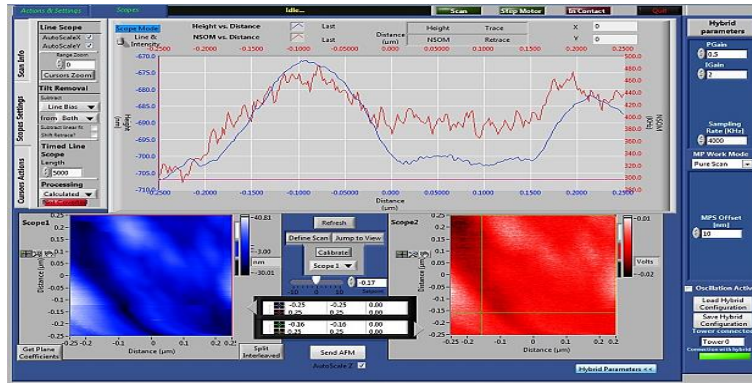
Con la tercera y última pestaña, Fig. 4.22 c), es factible el manipular los archivos generados (NSOM/AFM) después de los escaneos, aquí se presenta la posibilidad de nombrar al archivo creado y establecer un directorio para su almacenamiento; además se puede hacer una conversión del formato del archivo *.nan*, que es como se originan inicialmente, a *.stp* para poderlos leer en el software Gwyddion y WSxM, respectivamente.



**Figura 4.22.** Secciones aplicadas para la elaboración de escaneos de muestras [4].

La Fig. 4.23 muestra un escaneo de una muestra de Vanadio, donde se pueden observar dos perfiles, lecturas generadas automáticamente a lo largo de todo el proceso; el azul es el propio de AFM, mientras que el rojo es el correspondiente de NSOM. Las imágenes obtenidas también siguen el mismo código de color que los perfiles, siendo la del lado inferior izquierdo AFM y la del lado inferior derecho NSOM.

Se debe agregar que al momento de llevar a cabo las mediciones, el movimiento de la punta en  $x$  o  $y$ , dependiendo de la configuración que se la haya dado, se hará en dos direcciones, dicho de otra manera, si se mueve en  $x$  entonces la punta recorrerá la muestra en  $+x$ , “de ida”, y en  $-x$ , “de regreso”, siendo de igual forma con una dirección en el eje  $y$ . Lo anterior propiciará la creación de cuatro archivos en lugar de solo dos, teniendo la oportunidad de elegir el mejor resultado imagen.

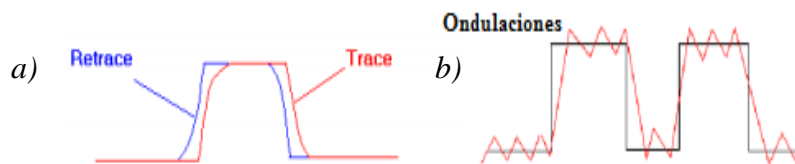


**Figura 4.23.** Escaneo y obtención de imágenes para muestra de Vanadio [4].

Al momento de estar realizando las mediciones de alguna muestra, se pueden modificar dos parámetros, ganancias, para adecuar los resultados lo más fielmente a como realmente es dicha muestra.

- *PGain* o ganancia Proporcional.

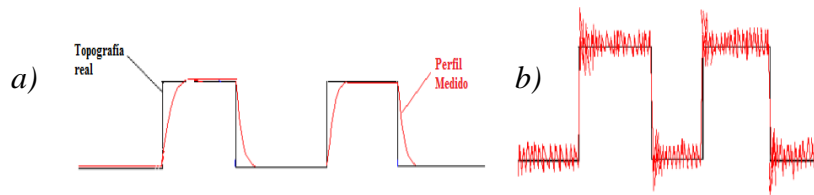
Ésta ganancia trabaja para amplificar la señal de *Error*, ya que como el error es normalmente bajo, la amplificación es siempre requerida. Una baja *PGain* se caracteriza por un perfil suavizado sin perfiles afilados. Si la ganancia es muy baja, sin embargo, se pueden generar oscilaciones (ondulaciones) sobre el escaneo (conocido como señal de corrección). Una alta *PGain* usualmente mejora la resolución, pero, por otro lado, incrementa la señal de ruido. Fig. 4.24.



**Figura 4.24.** a) *PGain* bajo. b) *PGain* alto [70].

- *IGain* o ganancia Integral o de Integrador.

Ésta ganancia establece el tiempo de integración o de respuesta del escáner. Esto es, se instituye el tiempo para que el escáner responda ante cualquier cambio de la señal de *Error*. Una *IGain* grande corresponderá a una respuesta más rápida del escáner y perfiles topográficos afilados, normalmente con mucho ruido y excedente de señal; mientras que una *IGain* baja se identifica por un perfil topográfico suave y no afilado. Fig. 4.25.



**Figura 4.25.** a) *IGain bajo*. b) *IGain alto* [70].

### 4.3. Muestras estudiadas: Historia, método de crecimiento, y características, aplicaciones y propiedades

A. Nanoalambres (*Nanowires*, *NWs*, por su nombre y siglas en inglés) de Nitruro de Galio (*GaN*).

- *Historia.*

El Nitruro de Galio es un importante semiconductor binario III-V el cual fue crecido de forma pionera por Yoshida *et al* en 1975, Ref. [84]. El GaN fabricado en ese entonces exhibía una pobre calidad de cristal y una alta conductividad tipo *n* a pesar de no haber sido dopado inicialmente. Los esfuerzos dirigidos a mejorar la calidad del cristal GaN y obtener capas 2D lo más lisas posible fueron finalmente recompensados en 1986 cuando Amano *et al* propuso el uso de una capa intermedia *AlN* sobre la cual dicho grupo obtuvo exitosamente la primer película de GaN con una alta calidad cristalina, Ref. [85]. El mismo equipo logró, pocos años más tarde, el primer GaN con dopado tipo *p* usando Magnesio, Ref. [86], lo cual finalmente conllevó al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos funcionales basados en compuestos binarios III-N, sobre todo III-V.

Interesantemente, durante la investigación acerca del mejoramiento de las condiciones de crecimiento de películas de GaN, el mismo equipo reportó la tendencia del GaN a crecer como cristales coalescentes en forma de columna, Ref. [87]. Pocos años después, el grupo de Kishino y el grupo de Calleja observaron simultáneamente en el proceso de Epitaxia por Haces Moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) que bajo condiciones específicas de crecimiento, el GaN podría formar columnas de dimensiones nanométricas y bien separadas, Ref. [88,89]. Los primeros nanowires de GaN autoensamblados, o que crecieron solos, habían nacido. Sin embargo, en esos años, tales nanoestructuras fueron ignoradas y tomó diez años adicionales para que se desarrollara su propio campo de investigación. Más generalmente, el interés en los NWs se elevó a principios de los años 2000 por la continua necesidad de decrementar las dimensiones de los dispositivos (efecto también conocido como “escalamiento”).

La detección de NWs por medio de la Microscopia Óptica de Campo Cercano comenzó casi a la par del “boom” que tuvieron éstas nanoestructuras en aplicaciones prácticas. Ref. [93] y [94] contienen información acerca de cómo es que se inició con el estudio de las propiedades ópticas de nanowires de óxido de zinc (ZnO) con el grupo de investigación de P. Yang *et al* estableciendo un parteaguas dentro del análisis de nuevos materiales con Microscopia tipo NSOM [83].

- *Método de crecimiento.*

La técnica MBE es una de las principales raíces de los campos de la nanociencia y nanotecnología. Como sus raíces griegas lo indican, -epi- “sobre o en la superficie” y -taxis- “de forma ordenada”; MBE pertenece al grupo de técnicas para el crecimiento ordenado de estructuras cristalinas en forma ascendente, desde el fondo hacia arriba. Lo bueno de MBE con respecto a otras técnicas epitaxiales recae en su lenta tasa de deposición, típicamente situada entre uno y muchos cientos de nanómetros por hora, permitiendo un excelente control del material depositado a una escala de dimensiones sub-monocapa.

Las propiedades únicas de los NWs de GaN crecidos por éste método, como la ausencia de deformaciones residuales, la exclusión de la mayoría de defectos presentes en otros métodos de crecimiento, larga vida de fotoluminiscencia, baja velocidad de recombinación de superficie, y un alto factor mecánico de eficacia, hace que éste método, aunque aún costoso, sea la mejor elección para poder crecer NWs de buena calidad [78, 83].

En el método de MBE, de forma general, la supersaturación de un componente, Ga por ejemplo, conlleva al crecimiento de un nanotubo unidimensional en una aleación, en éste caso con N. La aleación, en un paso en fase líquida, permanece en la punta del nanotubo crecido y es alimentado por la fase gaseosa que lo rodea con nuevo material. En éste proceso, del tamaño de la gota de Ga y su forma así como la razón de N/Ga aplicada en turno es de donde depende la morfología de los nanowires así como su estructura cristalina. Dependiendo del flujo de N en el proceso de crecimiento se forman predominantemente nanowires inclinados, a menor flujo, o cristalitas, a mayor flujo de GaN, todo a altas temperaturas de crecimiento. Con respecto a la orientación en la que puede darse éste último, se encuentra de forma horizontal, vertical, diagonal, a manera de cristalitas, como gotas de material (Ga) y como crecimiento policristalino.

En cuanto a la temperatura de crecimiento, ésta también es un factor importante ya que a menor temperatura propicia poca formación de nanoestructuras afectando fuertemente a la formación de posibles estructuras parásitas. El tiempo también es un importante parámetro a tomar en cuenta para la formación de nanowires por éste método. Estos pueden ser crecidos sobre una gran variedad de sustratos amorfos y cristalinos, pero independientemente del sustrato, el nanowire de GaN formado espontáneamente está libre de defectos y de deformaciones homogéneas con ésta técnica. El radio de los nanowires está controlado por la razón de Ga/N y la densidad se determina por la cantidad de difusión de Ga. A razones bajas de Ga/N se obtiene un diámetro de entre 10 nm – 15 nm, sin embargo en muchos casos ese rango se vuelve más grande debido a la fusión de nanowires adyacentes. La fusión de nanowires no solo da un pobre control en la morfología de éstos sino que también induce defectos y deformaciones inhomogéneas [59].

Carrevale *et al* propuso un proceso de “dos pasos” para separar la nucleación y el proceso de crecimiento donde, a alta temperatura durante la etapa de nucleación, es posible variar el número de densidad, la altura y el tamaño de NWs de GaN formados espontáneamente. Pese a que dicho método propuesto fue una leve mejora en el desarrollo de crecimiento de estas nanoestructuras, también resultó en un número más corto de conjuntos de nanowires y un crecimiento inhomogéneo en altura [59].

Además, con el proceso de Carrevale *et al* se investigó el impacto de incrementar la temperatura del sustrato a diferentes tiempos durante la nucleación de NWs de GaN, dando como resultado una nula ganancia en la reducción del número de densidad para los wires homogéneos así como para los de grandes dimensiones, sin embargo se ganó control sobre el área cubierta, el diámetro promedio y el grado de fusión.

El crecimiento dividido en dos pasos consiste en disminuir el tiempo de crecimiento sin afectar propiedades finales, las cuales pueden verse modificadas con la variación de parámetros durante la etapa de nucleación.

Disminuyendo la razón Ga/N y aumentando la temperatura del sustrato entonces se disminuye el diámetro de los nanowires así como el grado de coalescencia y se mejoran las propiedades ópticas de las nanoestructuras.



El fenómeno de atracción electrostática entre nanowires causa el fenómeno de aglutinamiento entre ellos, es decir que se combinen dos o más nanowires para formar uno solo.

Aunado a lo ya mencionado en relación con la temperatura, asimismo se tiene que aumentando ésta se tiene un mejor control en morfología y distribución en la etapa de nucleación además de tener un menor diámetro promedio y una menor área cubierta.

El crecimiento tiene una duración de aproximadamente 7 horas con una temperatura de 855 °C con un crecimiento rico en *Ga* [59].

- *Características, aplicaciones y propiedades.*

Se ha demostrado que los campos de aplicación de los NWs pueden ir desde la nanoelectrónica, pasando por la optoelectrónica, fotónica, nanosensado, e inclusive muchas otras como medicina o bioingeniería. Por ejemplo, son los objetos de dimensiones más pequeñas que permiten tanto el guiado óptico, Ref. [90], como el contacto eléctrico, Ref. [91]. Citando otro ejemplo, debido tanto a su geometría anisotrópica como a que sus propiedades eléctricas y ópticas dependen de su orientación, los hace adecuados para su uso como sensores que son dependientes de la polarización. En virtud de su gran razón superficie-volumen, también presentan una mejorada interacción con el medio ambiente lo que les da propiedades sensoriales químicas y biológicas óptimas, Ref. [92] [83].

Al ser el Nitruro de Galio una aleación binaria con brecha energética (bandgap) directa de 3.4 eV, es un gran candidato potencial para emisores de longitudes de onda cortas (LEDs y diodos láser), dispositivos electrónicos de alta potencia/alta temperatura y transistores de efecto de campo de alta velocidad. El GaN tiene otras ventajas en aplicaciones de dispositivos, tales como alta conductividad térmica para una mejor disipación de calor en aparatos y buena estabilidad térmica para la electrónica de alta potencia y temperatura [55,78].

En estado estable, el GaN exhibe una estructura hexagonal de wurtzita. Debido a la estructura no centrosimétrica y un enlace químico iónico de importancia por la estructura de wurtzita, es fuerte piezoeléctrico y tiene polarización espontánea, Ref. [56, 57]. Su sensibilidad a la radiación ionizante es baja, haciéndolo conveniente para los arreglos de celdas solares en los satélites [55].

A pesar de las muchas ventajas que presentan los NWs, la tecnología basada en ellos hasta ahora no se ha utilizado completamente en dispositivos avanzados a nanoescala. Para aplicaciones en LEDs y células solares, el control de la composición del material a lo largo del radio o a lo largo de toda la extensión del NW puede dar lugar a uniones dopadas  $p$  o dopadas  $n$  perfectas para diodos de unión  $p - n$  radial o longitudinal o para células solares. En aplicaciones en celdas solares, controlar la morfología para mejorar el área superficial efectiva es una característica deseable ya que esto puede dar lugar a una mayor absorción de luz.

Mientras que la morfología unidimensional de los wires presenta naturalmente una mejorada área superficial efectiva, que abarca toda la superficie cilíndrica, esto puede optimizarse aún más modulando el diámetro a lo largo de la longitud del NW. El aumento de la capacidad de absorción solar también puede realizarse controlando el modo de crecimiento de manera que los wires estén perfectamente alineados en la dirección vertical (con respecto al sustrato, que da como resultado una estructura de hueco de banda fotónica con mayor absorción solar sobre regímenes de longitud de onda específicos).

Mediante el control de los parámetros de los nanowires, como diámetro, espaciado, etc., el régimen de absorción puede ajustarse a la región visible. La modulación del diámetro puede conducir a beneficios adicionales tales como reflejos reducidos de la superficie así como también realzado de absorción, Ref. [58], [55].

En resumen y habiendo mencionado lo anterior, es importante una buena comprensión de cómo las condiciones de crecimiento se traducen en un buen control sobre la composición y la morfología de los NWs ya que a su vez esto influye en las propiedades ópticas, eléctricas, entre otras, que las mismas nanoestructuras poseen [55].

### *B. Nanolistones de Grafeno (Nanoribbons, GNRs, por su nombre y siglas en inglés).*

#### *- Historia.*

A pesar de que un gran número de científicos sabía de la existencia del grafeno como un cristal bidimensional de un átomo de espesor desde el año de 1859, ninguno de ellos desarrolló una técnica útil y que se pudiera repetir con facilidad para extraerlo del grafito durante bastante tiempo. Fue hasta el año 2004, cuando los Profesores A. Geim y K. Novoselov, de la Universidad de Manchester, lograron aislarlo, simplemente con cinta adhesiva, valiéndoles el premio Nobel de Física en el año 2010 [95].

Como tal, los nanoribbons de grafeno, también llamados como ribbons de nano-grafeno o ribbons de nano-grafito, fueron introducidos como modelo teórico por M. Fujita *et al* para examinar el borde y los posibles efectos del grafeno a nanoescala. A partir de los estudios de éste equipo es que se comenzó a dar un mayor interés en la formación y crecimiento de nanoribbons de grafeno a través de distintos métodos como la exfoliación de nanobloques de grafito, ejecutando cortes axiales en nanotubos de carbono u otros procesos que se encuentran dentro de la “nanotomía” (nanotomy, en inglés); existen, así mismo, las metodologías de crecimiento por epitaxia o por deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y más recientemente por síntesis multiescalonada de nanoribbons que produce GNRs multicapa [96].

La detección de nanoribbons de grafeno, y de muchos otros materiales o compuestos, vía Microscopía Óptica de Campo Cercano inició relativamente hace algunos años, para la década de 2010 exactamente, lo cual facilitó la medición y estudio de éstas nanoestructuras sin dañar la muestra que las contenía.

- *Método de crecimiento.*

Existen dos métodos principales para su elaboración, deposición química por vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y grafeno epitaxial (EG, por sus siglas en inglés).

Además, los experimentos revelan que el grado de desorden en los bordes aumenta con la anchura, indicando que los nanoribbons más estrechos están más ordenados en su terminación de borde [53,68,69].

Por lo tanto, más allá del uso convencional de la transferencia de sustratos y el modelado de las láminas de grafeno -dos pasos tecnológicos que suelen dar lugar a daños estructurales- la síntesis directa de GNRs bicapa sobre una plantilla aislante, empleando un método que permite ejercer control sobre dimensiones y estructuras de borde podría ser extremadamente ventajoso para investigaciones fundamentales de las propiedades iniciales de estas nanoestructuras, así como para aplicaciones. En este sentido, uno de los procesos de crecimiento mencionados, crecimiento epitaxial por descomposición de superficie térmica, conocido como grafeno epitaxial, de los GNRs en las facetas de SiC (0001), parece ser una ruta muy prometedora para producir nanoribbons [53, 68].

La oblea, donde se crecieron los nanoribbons, tenía dimensiones de 5 cm por 5 cm y fue cortada en la cara 0001. Además se limpió químicamente con acetato n-butil, acetona y metanol. El crecimiento fue llevado a cabo en un horno de calor por inducción. La temperatura habitual del proceso grafeno epitaxial es de 1600 °C en una atmósfera de Argón a 900 mbar y una razón de flujo de 500 sccm, Emtsev, *et al.* Durante el procedimiento, se forma una capa de Carbono, conocida como Capa Buffer, que se encuentra entre el sustrato de SiC y primera capa de grafeno (monocapa) y conforme se crecen más capas de carbono, la capa anterior es la nueva Capa Buffer; por ejemplo, si se creciera un ribbon bicapa, el transcurso sería como sigue: primero se crecería la Capa Buffer enseguida del sustrato de SiC, para después formarse la primera capa de grafeno posterior a la Capa Buffer, y por último, sobre la anterior capa de grafeno (monocapa), que ahora hace de Capa Buffer se crece una segunda capa de grafeno, teniendo como resultado un ribbon bicapa [67,68].

Se debe de mencionar que el tiempo y la temperatura son factores importantes a considerar al momento de crecer grafeno de forma epitaxial, ya que de ellos dependerá el espesor de las terrazas, parámetro explicado a detalle más adelante, ya que entre más tiempo y/o temperatura mayor espesor y al contrario menor tiempo y/o temperatura menor espesor, así como ambos, tiempo y temperatura, afectan directamente la sublimación de átomos de Silicio.

- *Características, aplicaciones y propiedades.*

Escalar un material bidimensional, como lo es el grafeno, hasta nanoribbons es una ruta prometedora para la implementación de éste material en dispositivos [69].

Algunas de las propiedades que ostenta el grafeno, y por las cuales es tan atractivo para muchas áreas de desarrollo en la industria o en la investigación, son: 200 veces más fuerte que el acero con una increíble flexibilidad y poco peso; Excelente conductor térmico y de electricidad así como es además transparente; Primer material 2D del mundo y un millón de veces menos grueso que el diámetro de un cabello humano [96].

La posibilidad de fabricar nanoribbons de grafeno bicapa con alta precisión es muy atractiva para fines de ciencia básica y aplicada, como para tecnología de semiconductores o para incrementar la velocidad en transistores de efecto de campo.

Concretamente, algunas de las aplicaciones o mejoras de y con el grafeno, y sus nanoestructuras derivadas, palpables en la actualidad y otras que se pueden ver en unos años son las descritas a continuación: Membranas, capaces de formar una barrera perfecta para líquidos y gases, pueden separar efectivamente solventes orgánicos de agua e incluso remover agua de una mezcla de gases en un nivel excepcional, más aún, han sido probadas para detener al helio que es el gas más difícil de bloquear y en una posible eliminación del dióxido de carbono liberado en la atmósfera por centrales eléctricas; Compuestos y recubrimientos, sobre comida o medicamentos farmacéuticos para detener la transferencia de agua u oxígeno manteniéndolos frescos y en buen estado por más tiempo, adicionando grafeno en pintura puede eliminar un probable deterioro de ésta en carros o barcos debido a la corrosión, creando aleaciones con grafeno puede generar una mejora en los equipos usados en variados deportes; Energía, en incrementar el tiempo de vida y eficiencia de baterías así como extender su capacidad de almacenamiento, mejorar los capacitores existentes creando “súper capacitores” que provean cantidades masivas de potencia mientras utilizan mucho menos energía, debido a que el grafeno es un material muy liviano reduce el peso de carros o aviones optimizando su funcionamiento y reduciendo su consumo de combustible, además últimamente se ha venido aplicando en un arreglo tipo rejilla para estudiar sus efectos y comportamiento en sistemas de obtención de energía limpia como solar o eólica; Biomédica y Sensores, en ingeniería de tejidos o como agente biológico (por ejemplo, antimicrobiano) y en sensores ultrasensibles, por mencionar algunos;

Electrónica, en tecnología usable o en la tan presente miniaturización dentro de los muchos aparatos que utilizamos actualmente; y muchas otras como medicina, defensa o sistemas de desalinización [53,68,69,96].

Más particularmente, los ribbons de grafeno pueden aprovecharse dentro de muchas aplicaciones como su incorporación con polímeros para la creación de novedosos materiales (por ejemplo, agregar GNRs a un polímero dieléctrico aumenta sus propiedades eléctricas, Ref. [98, 99]; como material electrodo para baterías y “súper capacitores” además de mejorar su estabilidad y rendimiento, como se había mencionado;

así mismo como para optimar la conductividad eléctrica en variados dispositivos y perfeccionar el desempeño mecánico de los mismos; entre muchas otras [97].

Dentro del presente Trabajo de Investigación, para la sección de nanoribbons, fueron cinco las muestras analizadas, cada una con características propias las cuales se estudiaron y comprobaron con su estudio bajo la Microscopia Óptica de Campo Cercano y AFM que se han descrito.

- 1) **FG163R.** Nanoribbons de grafeno bicapa quasi-free-standing sobre SiC (0001) semiaislante.

En éste caso los nanoribbons están formados en el borde de la estructura de “escalón”, presente, de la superficie de SiC. El ancho promedio de los ribbons (obtenido por mediciones de AFM) es de 240 nm.

- 2) **FG166R.** Nanoribbons de grafeno bicapa quasi-free-standing sobre SiC (0001) semiaislante. Similar las dos muestras preliminares, pero con un ancho promedio de ribbons de 210 nm.

- 3) **FG166L.** Nanoribbons de grafeno bicapa quasi-free-standing sobre SiC (0001) semiaislante. Similar a la muestra anterior, pero con un ancho promedio de ribbons de 120 nm.

- 4) **FG271.** Grafeno monocapa epitaxial sobre SiC (0001) tipo n.

- 5) **FG272.** Grafeno bicapa quasi-free-standing sobre SiC (0001) tipo n, obtenido por intercalación de oxígeno (O<sub>2</sub>).

#### **4.4. Manejo, tratamiento e interpretación de imágenes y datos**

El dispositivo para realizar Microscopia Óptica de Campo Cercano empleado para el desarrollo del presente Trabajo de Investigación brinda un software con variadas herramientas que permiten el analizar desde diferentes puntos de vista las imágenes obtenidas después de llevar a cabo los métodos ya descritos con las muestras explicadas.

Lo anterior se ejecuta con la finalidad de lograr caracterizar las propiedades ópticas y topográficas de la muestra aplicando múltiples procesos teniendo como propósito recabar la mayor cantidad de información posible que sustente y respalde los resultados y conclusiones que se puedan tener al final de las observaciones.

WSxM es un software libre proveído por la empresa desarrolladora del microscopio, y hecho por Nanotec. Éste es un programa de adquisición y manipulación de datos que está principalmente enfocado hacia la comunidad que trabaja con SPM y sus diferentes formatos de archivos; sin embargo, en el caso de este Trabajo se le dio uso para la Microscopia de Campo Cercano teniendo buenos resultados y un funcionamiento similar que con las técnicas SPM ya que NSOM, como se había mencionado, está basado en esas metodologías [79].

Con la intención de poder tener un punto de comparación de los resultados logrados, después de realizar estudios bajo el programa WSxM, se decidió usar un segundo software libre, Gwyddion, el cual es una multiplataforma para la visualización y análisis de datos para Microscopias tipo SPM, como NSOM. Gwyddion es un tanto mejor que WSxM en términos de practicidad ya que soporta formatos de imágenes, tales como .bmp o .jpeg, entre otros, lo cual deja una amplia gama de oportunidades para posibles aplicaciones. Además posee herramientas útiles como la eliminación directa de perturbaciones en la imagen, siendo en WSxM un tanto más complicado realizar la misma acción, más adelante se ahondará en éstos temas [82].

#### **4.4.1. Softwares de especialización**

##### **4.4.1.1. WSxM**

Con WSxM se pueden aplicar múltiples filtros y procesos para conseguir una mejora de las imágenes captadas así como variados estudios de la misma muestra.

Algunos de esos procesos y filtros, los cuales fueron de gran utilidad para el tratamiento de las imágenes de las muestras, son mencionados en la siguiente lista.

- Transformada Rápida de Fourier 2D (2D FFT, por sus siglas en inglés)

Descompone una imagen en sus elementos seno y coseno.

La salida de la transformada representa el dominio de Fourier o de frecuencia, mientras que la entrada de la misma es una imagen en el dominio del espacio.

Cada punto representa una frecuencia particular en la imagen en el dominio del espacio; además, el número de frecuencias corresponde al número de píxeles en la imagen original. Se utiliza para acceder a características geométricas de la imagen en el dominio espacial.

➤ Correlación 2D

- Autocorrelación 2D.

La autocorrelación está definida por:

$$G(k_1, k_2) = \sum f(x, y)f(x + k_1, y + k_2), \quad (4.1)$$

en donde  $f(x, y)$  es la matriz imagen. Ésta ecuación toma la imagen procesada original y una réplica de ella pero desplazada una distancia  $k_1$  y  $k_2$  en los ejes  $x$  y  $y$  con respecto al centro de la imagen. La imagen resultante,  $G(k_1, k_2)$ , es una medida de cuán diferentes son las dos imágenes.

Mientras más similares sean ambas imágenes, mayor será el valor de la autocorrelación. En éste proceso, el valor más alto es el obtenido al centro de la imagen (donde  $k_1$  y  $k_2$  son cero). Es de mencionarse que cualquier periodicidad en la imagen original será mostrada como un patrón periódico dentro de la autocorrelación.

- Correlación Cruzada 2D.

La correlación cruzada está definida por:

$$G(k_1, k_2) = \sum f(x, y)g(x + k_1, y + k_2), \quad (4.2)$$

en donde  $f(x, y)$  y  $g(x, y)$  son dos matrices imagen. Ésta ecuación toma la imagen  $f$  y la imagen  $g$ , desplazada una distancia  $k_1$  y  $k_2$  en los ejes  $x$  y  $y$  con respecto del centro de la imagen. La imagen resultante,  $G(k_1, k_2)$ , es una medida de cuán diferentes son las dos imágenes. Mientras más similares sean las dos imágenes, mayor será el valor de la correlación cruzada.

➤ Análisis de Rugosidad

Con un histograma despliega en el eje  $x$  la altura detectada al momento del análisis de la imagen, mientras que en el eje  $y$  el número de eventos (veces) que esa altura se muestra. El software permite la visualización de diferentes parámetros dentro de ésta opción del estudio de la rugosidad, como por ejemplo los valores mínimo y máximo de altura en algún intervalo de interés, el promedio de rugosidad, la asimetría y curtosis de superficie, entre muchos otros.

➤ Flooding

Permite detectar los puntos más altos (colinas) o más bajos (valles) de una imagen.



- Extracción de perfiles

Realizados siempre a la media horizontal de cada muestra, salvo variaciones propias que se indiquen.

- Allanado (Flatten, en inglés)

Las imágenes basadas en Microscopia SPM pueden presentar un poco de ruido en frecuencia. Éste ruido se puede ver como una distribución irregular de la altura escaneada a lo largo de la dirección *y*. Flatten trabaja sustrayendo una función a cada escaneo en la imagen no procesada (original). La función más simple es una constante: el promedio de cada línea. Las otras dos opciones son, una línea recta o una parábola, las tres con posibilidad de aplicarlas en columnas o en filas.

- Filtro Matriz de Convolución

Éste filtro define una matriz, la cual es después aplicada a una imagen. Para cada punto de la imagen, los puntos de datos alrededor de ella son tomados para crear una matriz, con el mismo rango de la primera. Ambas matrices son convolucionadas, y el valor final es sustituido sobre el punto cada punto de la imagen. Se tiene la opción de elegir la matriz como Laplaciana, Identidad, entre otras.

- Filtro PopCorn

También llamado media. Es usado para eliminar los posibles picos de una muestra. El filtro toma el promedio de las alturas de la imagen y lo usa para reemplazar los valores de los puntos que son mucho más altos que el valor promedio de las alturas de toda la muestra.

- Remoción de líneas

Remueve líneas de escaneo no deseadas o consideradas malas.

- Vista 3D [79].

#### **4.4.1.2. Gwyddion**

Gwyddion posee variadas opciones de procesamiento de datos, similares a WSxM, con las cuales se pueden dar también procedimientos a las imágenes obtenidas.

Algunas de esas opciones de tratamiento y herramientas disponibles en el programa son las listadas a continuación.

- Nivelación de datos por medio de sustracción plana
- Nivelación de datos por facetas de puntos hacia arriba

Los datos obtenidos por técnicas basadas en SPM están muy a menudo no nivelados del todo. La compensación por sustracción plana consiste en hacer cómputo de todos los puntos de la imagen (promedio del plano) y sustraerlos de cada uno de los datos presentes; por su parte, la nivelación por facetas es muy parecido al proceso de sustracción con la diferencia de que en vez de hacer un promedio del plano se hace un promedio por facetas (secciones) a lo largo del eje horizontal como sea posible. Éste última sólo es posible para imágenes tipo AFM o de topografía.

➤ Alineamiento de filas por diferentes métodos

Realiza la corrección de las posibles pendientes que se puedan mostrar en una imagen. Los diferentes métodos para realizar el alineamiento pueden ser, el más básico que consiste en encontrar una altura representativa de cada línea escaneada y sustraerla, esto moverá las líneas a la misma altura; el polinomial, que es similar, pero con la diferencia de que el polinomio se resta en general, no sólo como valores constantes; entre otros.

➤ Corrector de marcas horizontales

Remueve automáticamente las líneas presentes en la imagen debido a errores al momento del escaneo. Utiliza las líneas en la vecindad de las marcas para “rellenar” éstas últimas.

- Extracción de perfiles. Realizados siempre a la media horizontal de cada muestra, salvo variaciones propias que se indiquen
- Medición de distancias y direcciones entre puntos
- Vista en 3D
- Cantidades estadísticas

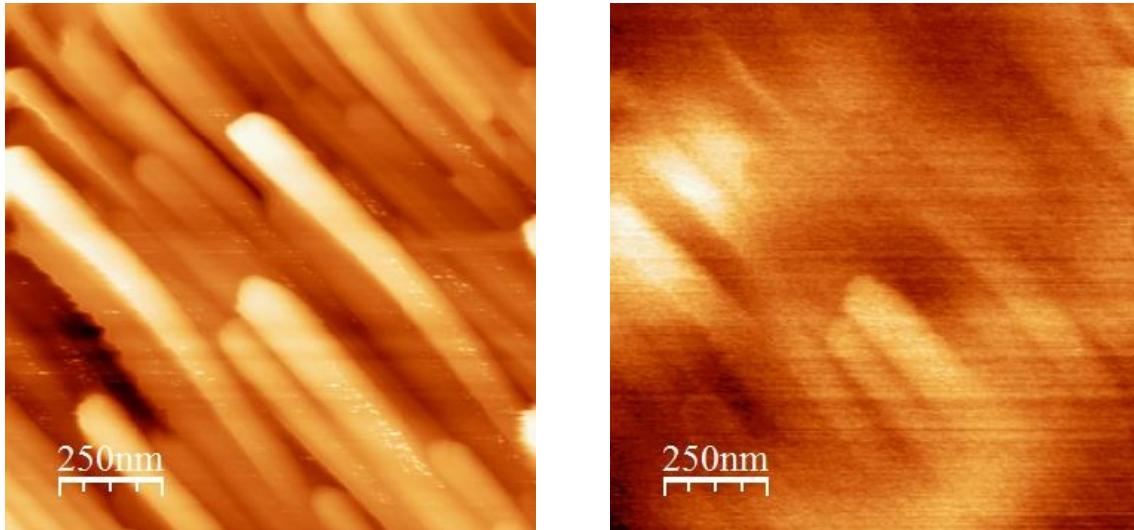
Incluye propiedades básicas de la distribución de los valores de alturas, incluyendo su varianza, asimetría y curtosis de superficie. Similar a lo aplicado en WSxM [80,81].

# Capítulo 5

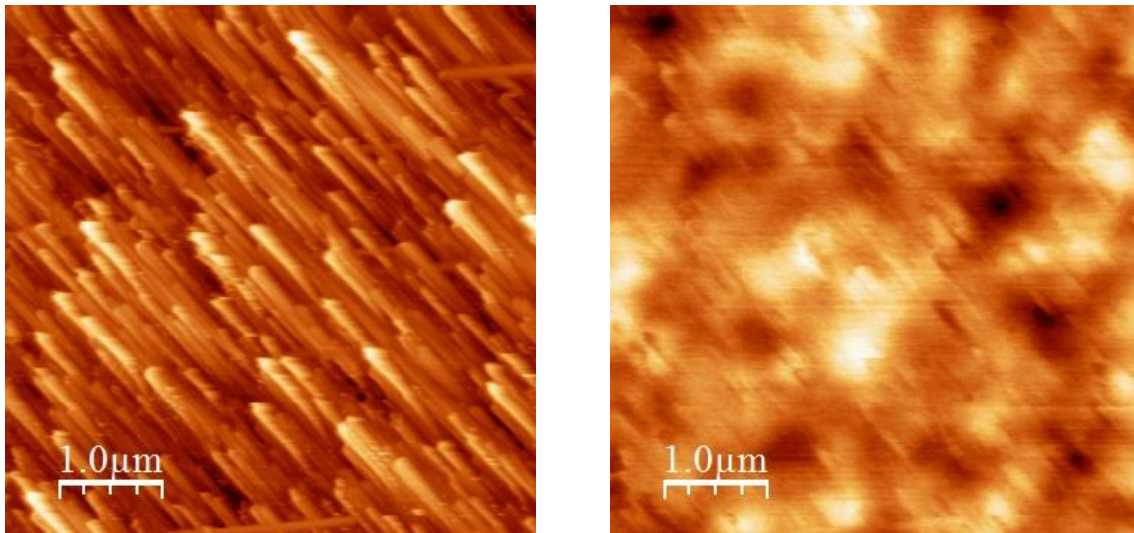
## Análisis y discusión de resultados

### *A. Nanoalambres de Nitruro de Galio.*

Para el estudio de la muestra M9940, su denominación técnica, se comenzó con la implementación de NSOM en el modo de Reflexión, así como la ejecución de AFM, ya que el equipo realiza ambas simultáneamente. En un principio no se le prestó la debida importancia a la orientación de la muestra y se hizo de forma arbitraria, es decir, al momento de iniciar los escaneos de los nanowires, la posición del sustrato fue puesto de manera aleatoria. Habiendo mencionado lo anterior, en un par de primeros escaneos, se obtuvieron las imágenes desplegadas en las figuras 5.1 y 5.2, en las cuales se distinguen los respectivos resultados, tanto de NSOM en modo Reflexión como de AFM, realizados con una diferente ventana de escaneo (tamaño X-Y de la imagen, o área de la muestra abarcada), obteniéndose así, por ende, una distinta escala para cada medición.

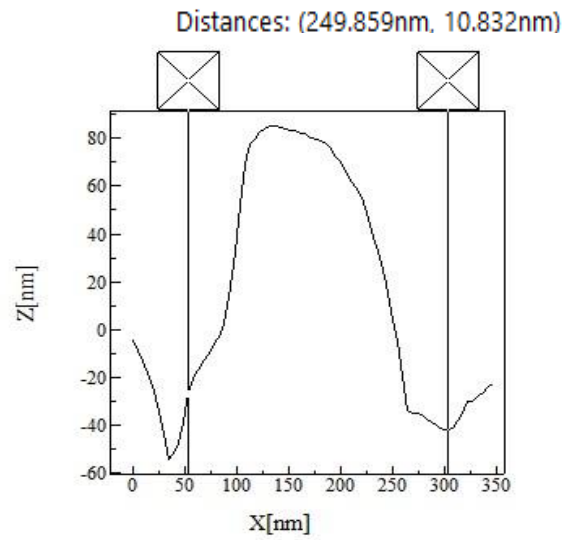
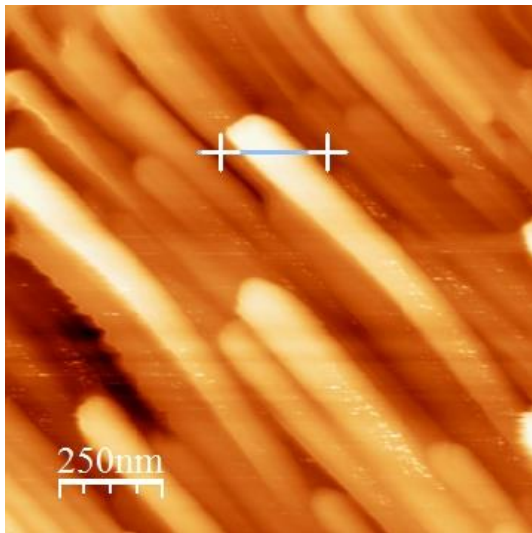


**Figura 5.1.** Muestra M9440 con escala 250 nm. AFM (izq.). NSOM (der.) [4].

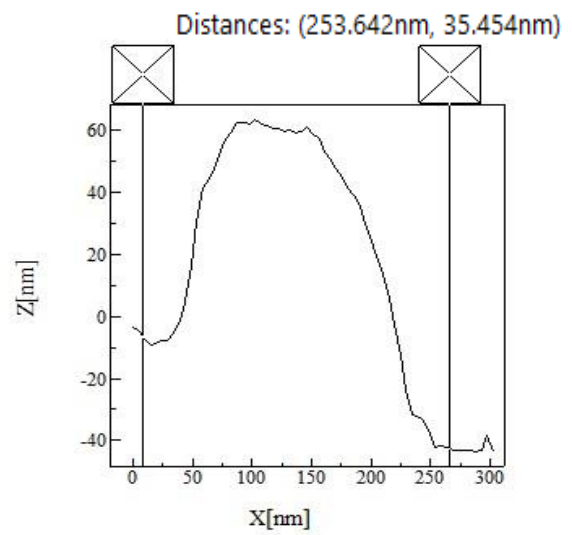
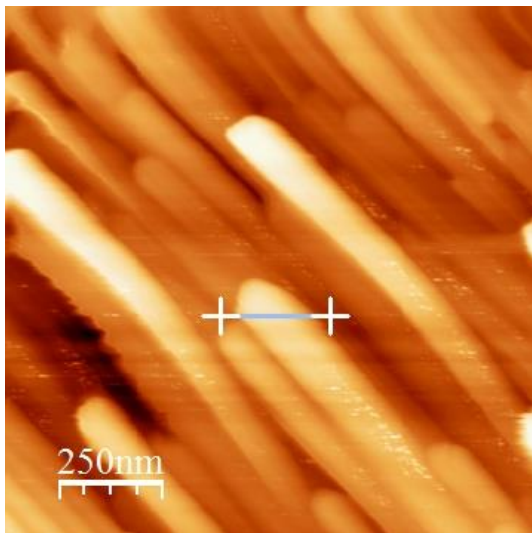


**Figura 5.2.** Muestra M9440 con escala 1.0 μm. AFM (izq.). NSOM (der.) [4].

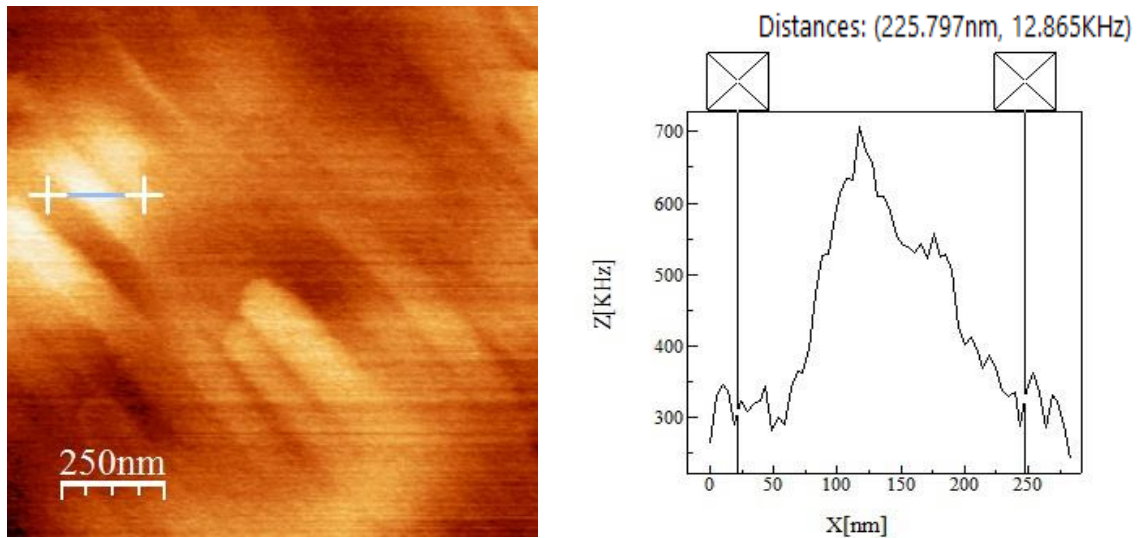
La Fig. 5.1 fue realizada con una ventana de escaneo de  $1.3 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$  mientras que la Fig. 5.2 con una ventana de  $5.0 \mu\text{m} \times 5.0 \mu\text{m}$ , mostrando así que la densidad de nanowires crecidos en el sustrato es considerable y que con la resolución con que se cuenta en el dispositivo se pueden distinguir y estudiar fielmente. Elaborando un análisis con el empleo de la función de extracción de perfiles en WSxM, para las dos figuras anteriores, se puede cuantificar cuál es el valor del espesor o diámetro de un solo nanowire, cuánto mide en longitud del mismo, además de también poder observar el comportamiento de las mismas nanoestructuras en el escaneo dentro del régimen óptico de Campo Cercano. Las figuras 5.3 a 5.6, describen la medición de dichos parámetros de un solo nanowire, haciendo el proceso en distintas regiones y para varios de ellos.



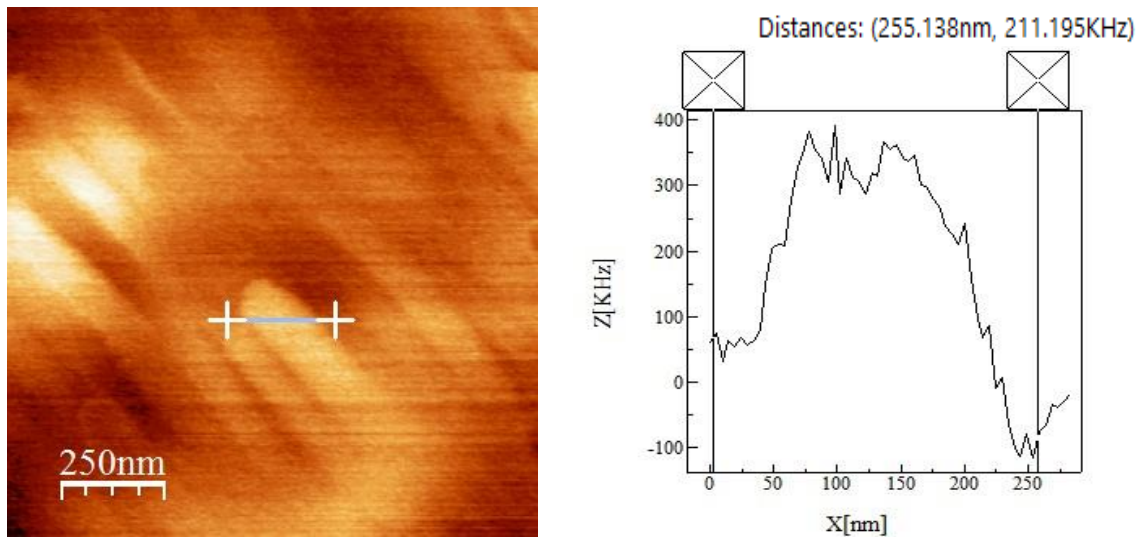
**Figura 5.3.** Perfil un solo nanowire. AFM (izq.). Perfil y medidas (der.) [4].



**Figura 5.4.** Perfil un solo nanowire. AFM (izq.). Perfil y medidas (der.) [4].



**Figura 5.5.** Perfil un solo nanowire. NSOM (izq.). Perfil y medidas (der.) [4].



**Figura 5.6.** Perfil un solo nanowire. NSOM (izq.). Perfil y medidas (der.) [4].

Como es de observarse, tanto con AFM como con NSOM es factible el cuantificar el diámetro de un solo nanowire. Su ancho, se encuentra habitualmente, para crecimientos por MBE, en 250 nm aproximadamente con algunas variaciones ya que ésta magnitud está sujeta a la manera en cómo se formaron durante el proceso de crecimiento provocando que el valor medido varíe de wire a wire para la presente muestra. Otra posible causa de la leve varianza entre los valores obtenidos, con respecto a los presentes en la literatura, puede ser el aglutinamiento de dos o más nanowires lo que produce un aumento en el diámetro de la nanoestructura, uno en la parte frontal de la imagen y otro en la sección trasera que no se observa totalmente.

En cuanto a la medición de éste parámetro específicamente por medio de NSOM los cálculos hechos se ven un tanto afectados por la resolución que, como método óptico de microscopia, posee; sin embargo, los datos alcanzados se acercan al propuesto real [82].

Los datos del ancho de los NWs, presentada en la parte superior de cada uno de los perfiles, muestra dos valores, (Distances  $(X,Y)$ ), siendo  $X$  exactamente el diámetro, y  $Y$  la diferencia de alturas entre el primer y el último punto del intervalo abarcado por las dos líneas verticales. En referencia al perfil de las imágenes de NSOM, se grafica el eje  $Z$  contra el eje  $X$ , el primero tiene unidades en KHz, o unidades NSOM, o unidades de reflexión, señalando la cantidad de luz reflejada del haz incidente; mientras que para el segundo elemento se manejaron nanómetros (nm) para indicar el grosor del nanowire.

En cuanto a lo largo de las nanoestructuras en cuestión, como se mencionó en la parte de la descripción del crecimiento de las muestras, la temperatura utilizada al momento de realizar dicho proceso juega un papel importante para la determinación de éste parámetro pudiéndolo hacer variar, ocasionando que los NWs no presenten una altura igual para todos, siendo el caso en el cual la temperatura no se mantuviera constante durante todo el proceso de crecimiento; mientras que por otro lado, si la temperatura se mantuviera constante haría que los wires ostentaran una altura similar o casi idéntica a lo largo y ancho de todo el sustrato. Tomando como base éste último razonamiento, entonces la causa por la cual los nanowires de las imágenes mostradas se encuentran inclinados y con una diversificación de alturas es la orientación de la muestra originando, por lo tanto, la posibilidad de hacer cambiar esa distribución de NWs alterando la posición original de la muestra.

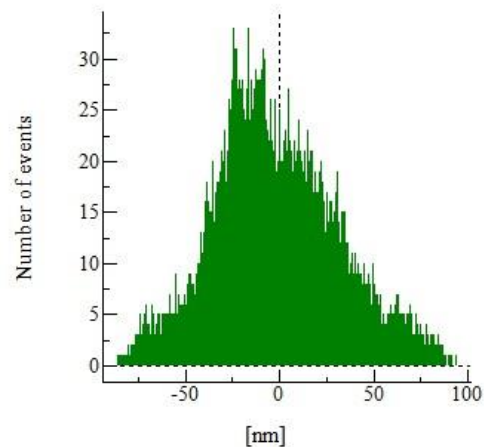
Cambiando a hacer un énfasis en el estudio de la rugosidad de la muestra, a través de la imagen de topografía, se pueden deducir algunos parámetros interesantes dentro del análisis de la misma. Como la oblicuidad de superficie ( $S$ ) (abarcando el área de escaneo de cada imagen) que es un indicador de la dirección de asimetría de la distribución entre las alturas de la muestra. Para obtener dicho valor se debe revisar el resultado otorgado por el programa teniendo en cuenta que si  $S > 0$  se considera como asimetría positiva;  $S < 0$  es asimetría negativa;  $S = 0$  la distribución es simétrica [79].



La curtosis de superficie ( $K$ ) que señala la medida de lo “afilado” de la distribución de alturas en la muestra comparándola con la distribución normal. Sí  $K > 3$  existe una distribución Leptocúrtica o más pronunciada y con secciones laterales menos anchas que la normal; con  $K < 3$  existe una distribución Platicúrtica o menos pronunciada y con secciones laterales más anchas que la normal; mientras que  $K = 3$  es una distribución Mesocúrtica, es decir, se tiene una distribución normal [79].

Las tablas 5.1 y 5.2 son una recopilación de los anteriores datos, donde además se incluye el valor mínimo y máximo de alturas y la rugosidad promedio. Agregando que se incluye un gráfico de la distribución de alturas por toda la extensión de la ventana de la imagen tomada como referencia. Se grafica “Número de eventos” contra “nanómetros”, es decir, la altura de cada uno de los puntos contenidos a lo largo y ancho de la imagen (nm) contra qué tantas veces se repiten (Number of events).

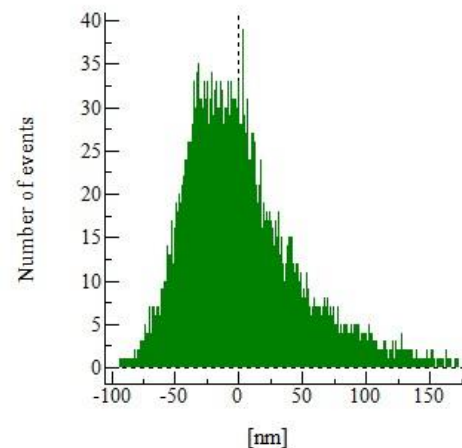
Valor mínimo	-82.7580 nm
Valor máximo	96.6921 nm
Rugosidad promedio	22.9902 nm
Asimetría de superficie	Positiva
Curtosis de superficie	Leptocúrtica



**Tabla 5.1.** Características rugosidad. Muestra M9940 con base en AFM de Fig. 5.1 [4].



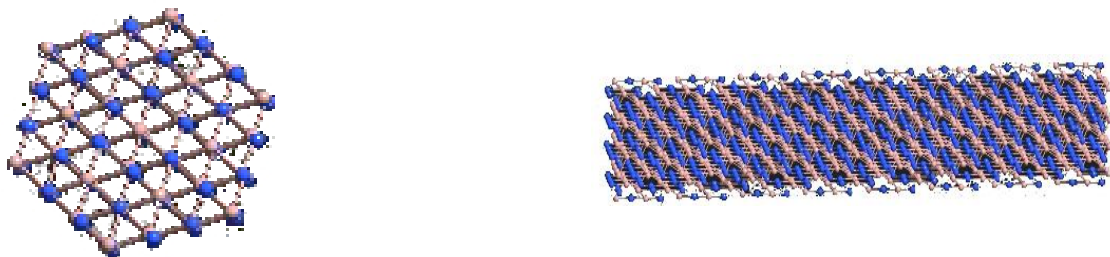
Valor mínimo	-88.9852 nm
Valor máximo	176.4700 nm
Rugosidad promedio	27.1954 nm
Asimetría de superficie	Positiva
Curtosis de superficie	Leptocúrtica



**Tabla 5.2.** Características rugosidad. Muestra M9940 con base en AFM de Fig. 5.2 [4].

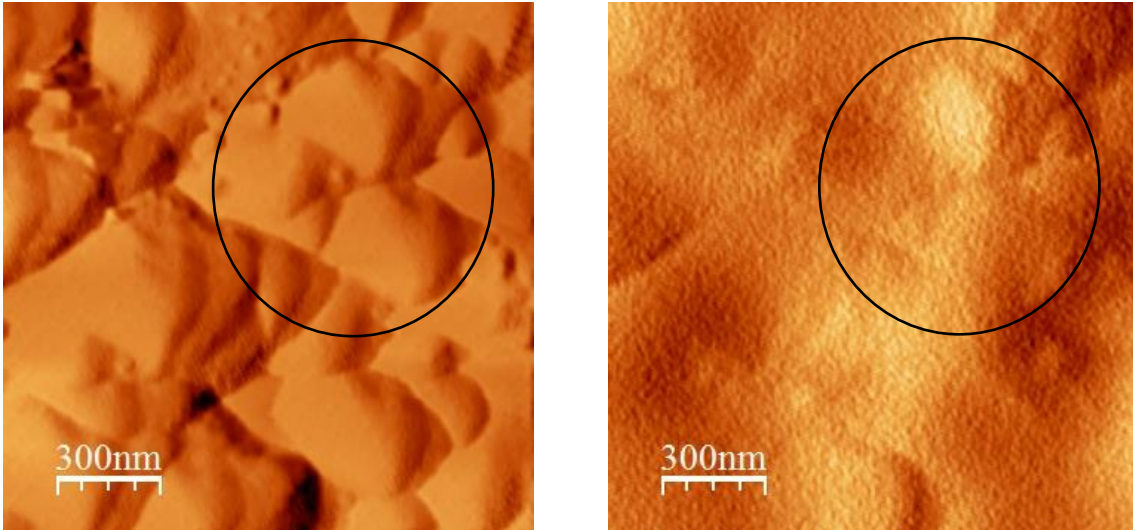
Retomando el tema donde se dijo que rotando, cambiando, con respecto al eje Z, la posición de la muestra, se hizo una segunda sesión de escaneos empleando los mismos métodos de microscopia (NSOM Reflexión/AFM), demostrando que al modificar la posición del sustrato donde fueron crecidos los nanowires, la orientación de las nanoestructuras cambiaba, lo que permitió que se pudieran observar desde la parte de arriba, ya no de forma lateral como lo ilustran las anteriores imágenes, figuras 5.1 y 5.2.

La Fig. 5.7 ejemplifica las vistas lateral y superior de un nanowire, realizadas con una simulación en el software Virtual NanoLab.

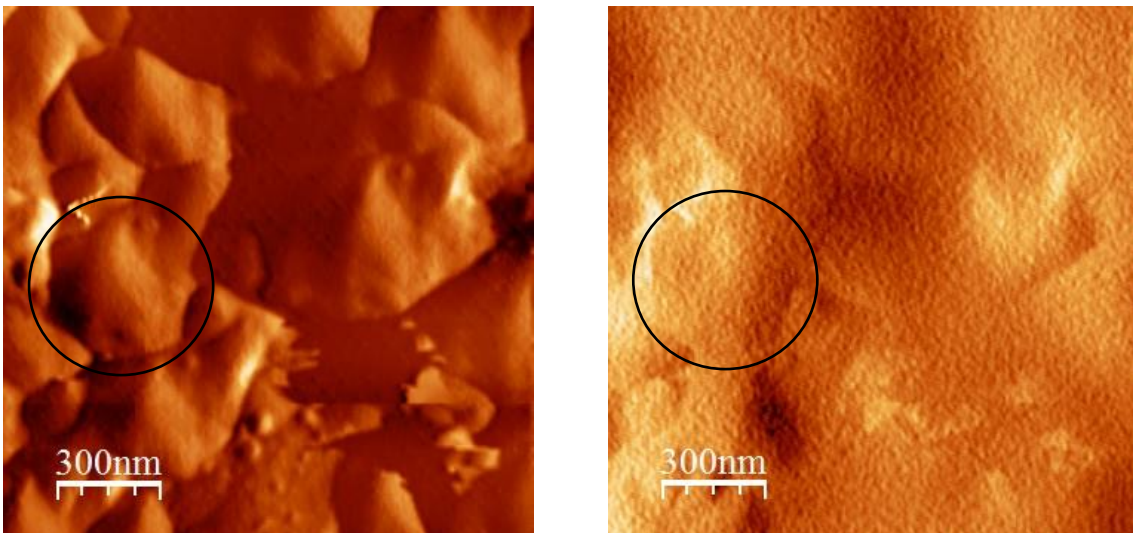


**Figura 5.7.** Simulación de Nanowire de GaN. Vista superior con cara hexagonal (izq.). Vista lateral posición horizontal (der.) [4].

Se consiguieron resultados con suficiente resolución y nitidez de una “vista aérea” de los nanowires, como se distingue en las figuras siguientes con una ventana de  $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ .



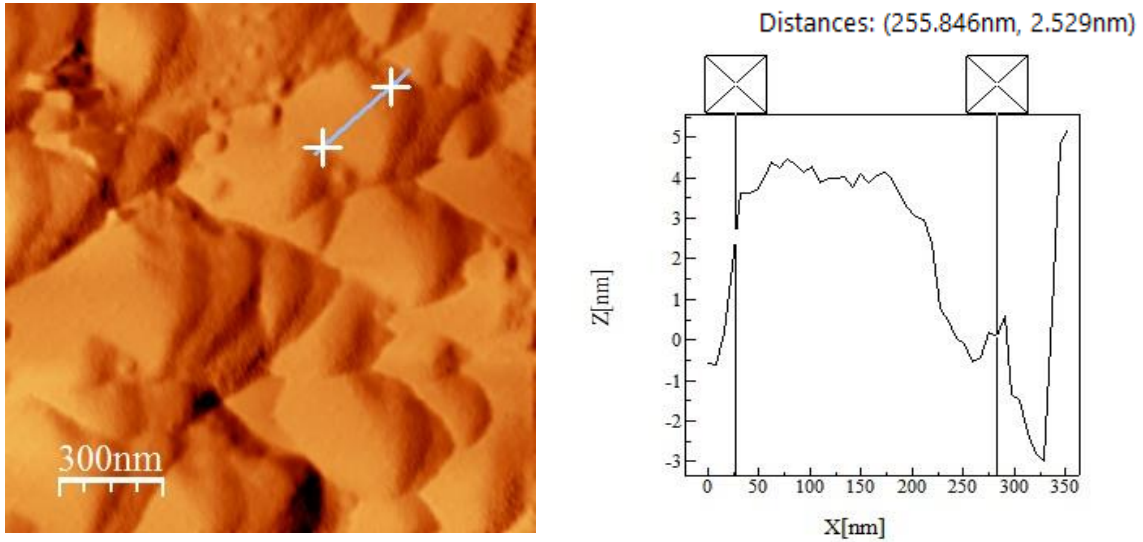
**Figura 5.8.** Muestra M9440 con escala 300 nm vista desde arriba.  
AFM (izq.). NSOM (der.) [4].



**Figura 5.9.** Muestra M9440 con escala 300 nm vista desde arriba.  
AFM (izq.). NSOM (der.) [4].

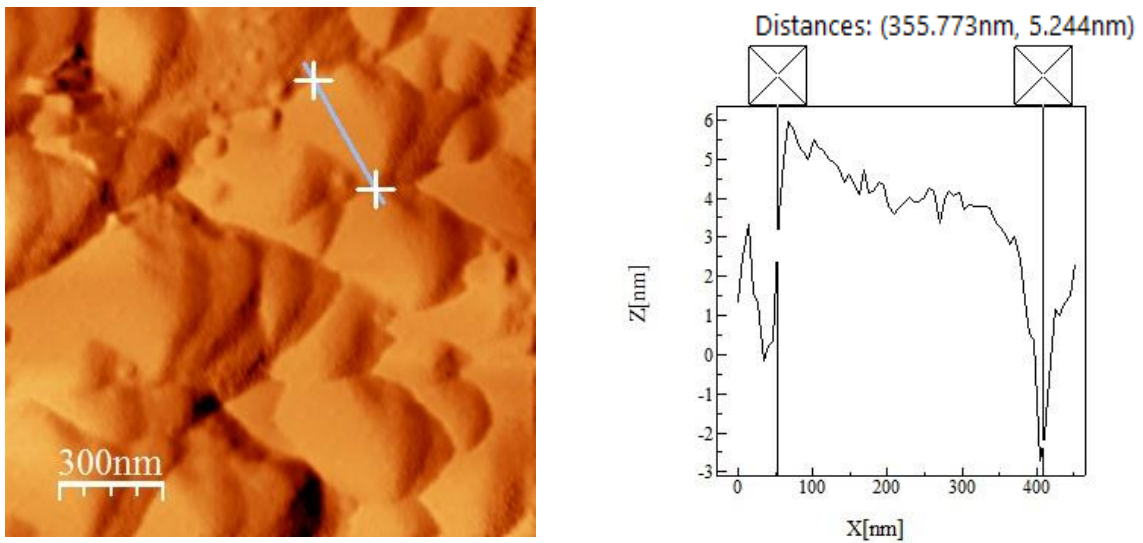
En las figuras 5.8 y 5.9 el círculo negro delimita una aglutinación de tres nanowires, donde en dos de ellos se puede notar de mejor manera la geometría hexagonal descrita en la literatura para la sección superior de éstas estructuras, donde la no uniformidad de la forma se debe a las anomalías sufridas por los wires al momento de alguna etapa de crecimiento o a la misma unión entre ellos. Debido a lo anterior, el ancho del hexágono, que como se había comentado, para crecimientos por MBE, ronda los 250 nm presente algunas variaciones con una magnitud de hasta  $\sim + 100$  nm.

En las figuras 5.10 y 5.11, con la obtención de un perfil, se demuestra que los escaneos están correctos coincidiendo los datos obtenidos encontrándose éstos cerca del valor típico, mientras que con la Fig. 5.11 se ejemplifica lo que se indica como consecuencia de la variación de tamaño [82].



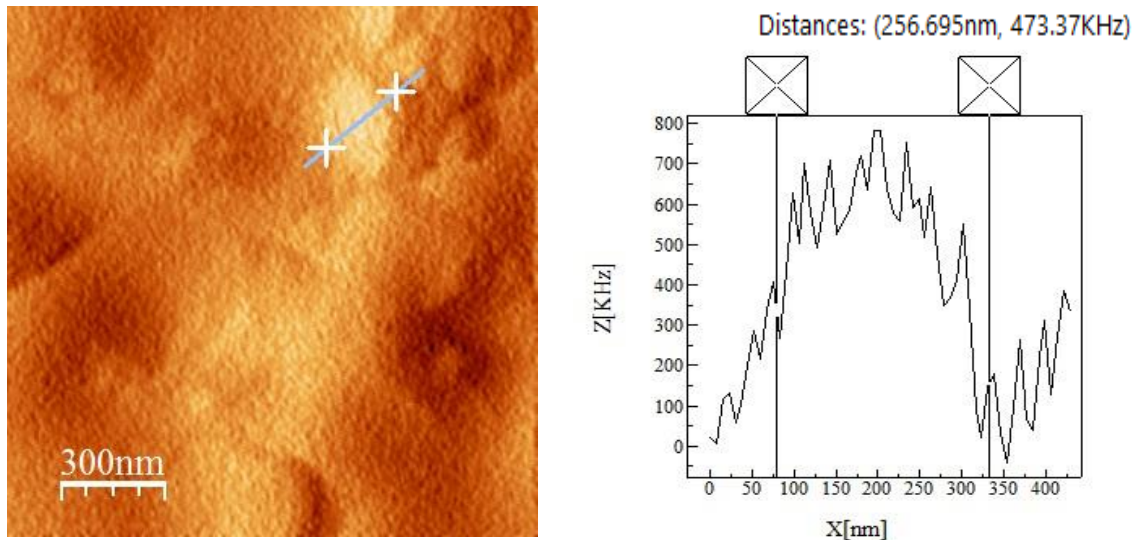
**Figura 5.10.** Perfil de la sección superior de un solo nanowire.

AFM (izq.). Perfil y medidas (der.) [4].



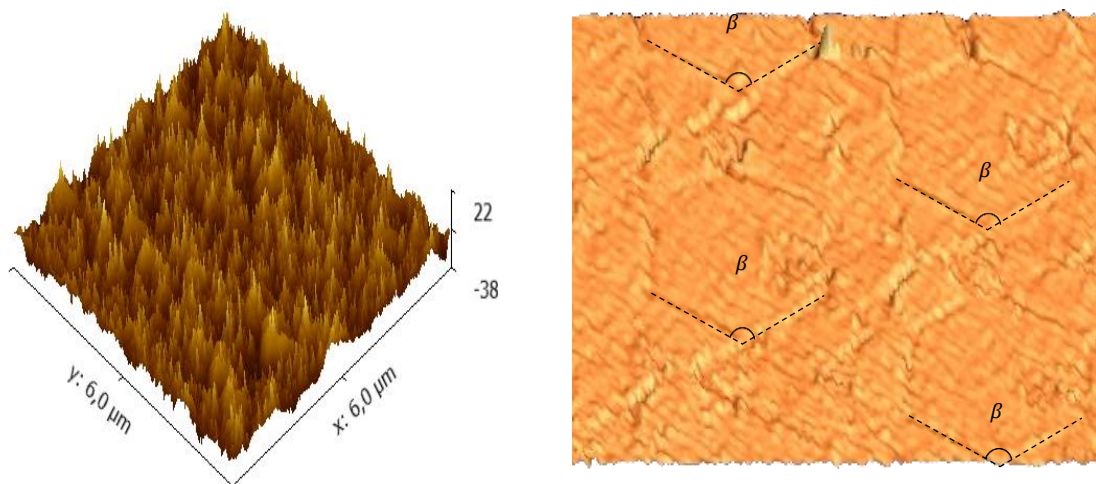
**Figura 5.11.** Perfil de la sección superior de un solo nanowire, cambio de sección con respecto a Fig. 5.10. AFM (izq.). Perfil y medidas (der.) [4].





**Figura 5.12.** Perfil de la sección superior de un solo nanowire. NSOM (izq.). Perfil y medidas (der.) [4].

Con el fin de observar la distribución y orientación de las nanoestructuras presentes sobre un área mayor del sustrato, en comparación con las aplicadas en las imágenes anteriores, se amplió la ventana de escaneo y por ende la escala, consiguiendo ver una gran cantidad de nanowires y confirmando que tales existen en gran número sobre toda la muestra, Fig. 5.13 (izq.). De igual manera se hizo un estudio con AFM de alta resolución en el mismo sistema MV2000 de la vista superior de los NWs para distinguir de forma detallada la geometría hexagonal (c/u de los ángulos internos igual a  $120^\circ$ ) de la sección de arriba de dichas nanoestructuras, Fig. 5.13 (der.). Éste estudio fue hecho en Gwyddion ya que con él se apreció mejor la presencia de Nanoalambres de forma tridimensional para AFM.



**Figura 5.13.** AFM de alta resolución para muestra M9440.

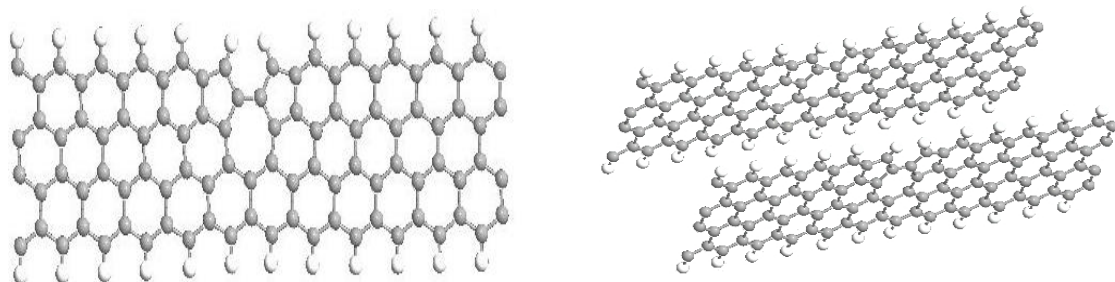
AFM-3D ventana de  $6.0 \mu\text{m} \times 6.0 \mu\text{m}$  (izq.). Vista superior NWs,  $\beta = 120^\circ$ , (der.) [4].

Se debe de agregar, finalmente, que las causas por las cuales el haz incidente es reflejado de diferente manera por los NWs es justo debido a dos cuestiones, la primera por la posición y diferencia en inclinación que cada uno de ellos tiene al momento de realizar el escaneo de la muestra, ya que, además, los wires del frente de la imagen, ejemplo Fig. 5.1, reflejaran más en comparación con los que se encuentran en la sección posterior puesto que les llega una mayor cantidad de luz a los primeros que a los segundos; mientras que la segunda sugiere que la interacción fotón-electrón en las nanoestructuras se lleve a cabo de distinta manera en cada una de ellas debido al material que las compone.

### *B. Nanolistones de Grafeno.*

Para llevar a cabo éste apartado se estudiaron tres muestras diferentes donde a cada una se le crecieron ribbons de grafeno en los bordes de los escalones que poseía un sustrato de SiC, y dos muestras con una monocapa de grafeno distribuida sobre todo un sustrato escalonado de SiC igual al de las primeras tres, bajo la realización de Microscopía Óptica de Campo Cercano en el modo de Reflexión así como la ejecución de Microscopía de Fuerza Atómica, ambas simultáneamente. Además, se le dio uso al software Gwyddion para la obtención de gráficas, perfiles y mediciones, de forma similar a lo hecho con el programa WSxM para el análisis de los nanowires.

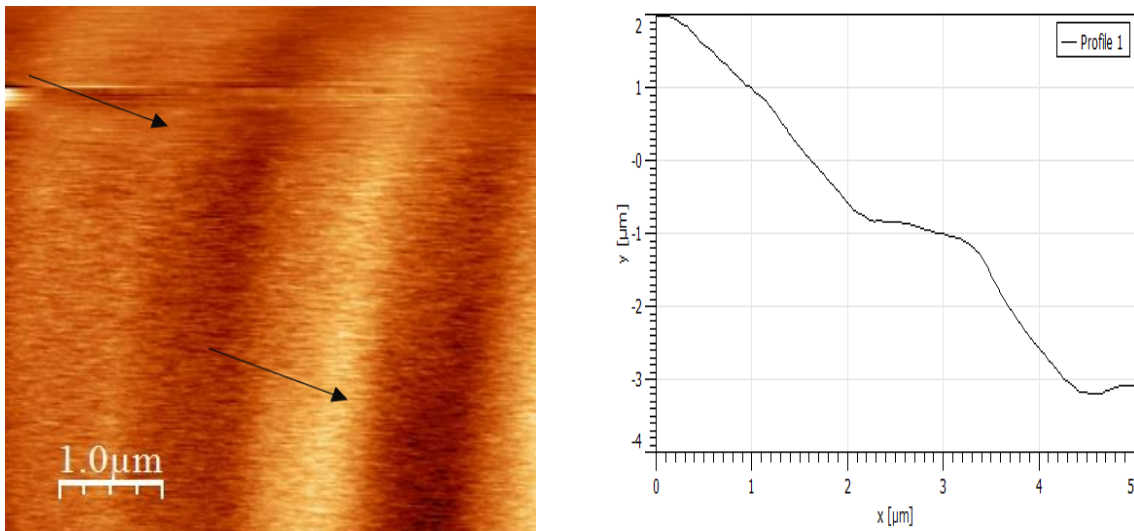
Cada uno de los ejemplares, como ya se mencionó en la sección 4.3 dentro del apartado de “Características, aplicaciones y propiedades”, contó con una serie de descripciones que ayudaron a obtener mejores resultados además de un estudio y deducciones finales más acertadas. Verificadas las puntualizaciones anteriores se decidió comenzar con una simulación de una monocapa y una bicapa de grafeno, para tener así, personalmente, una mejor comprensión del tipo de nanoestructuras con las que se estaba trabajando y poder hacer de una forma más acertada los escaneos y extracción de datos pertinentes de las muestras en cuestión. La Fig. 5.14 presenta tales simulaciones.



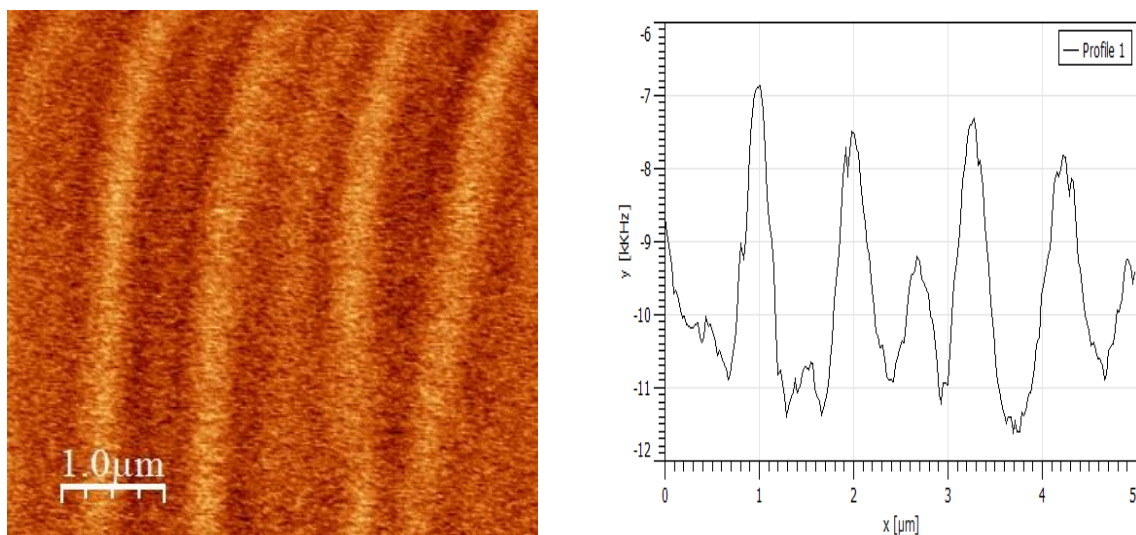
**Figura 5.14.** Simulación de grafeno monocapa (izq.) y grafeno bicapa (der.) [4].

El trabajo de análisis para las cinco muestras fue hecho siguiendo el orden con el que se desplegaron en la sección final del Capítulo 4, iniciando primero con las que contienen ribbons de grafeno para después finalizar con las que poseen una monocapa de grafeno. Puntualizando que los indicadores puestos sobre todas las imágenes AFM posteriores indican la dirección de los escalones, y la posición de bordes de algunos de éstos, del sustrato de carburo de silicio, siendo propia para la orientación, de cada una de las muestras, con respecto a la dirección de escaneo de la punta de NSOM.

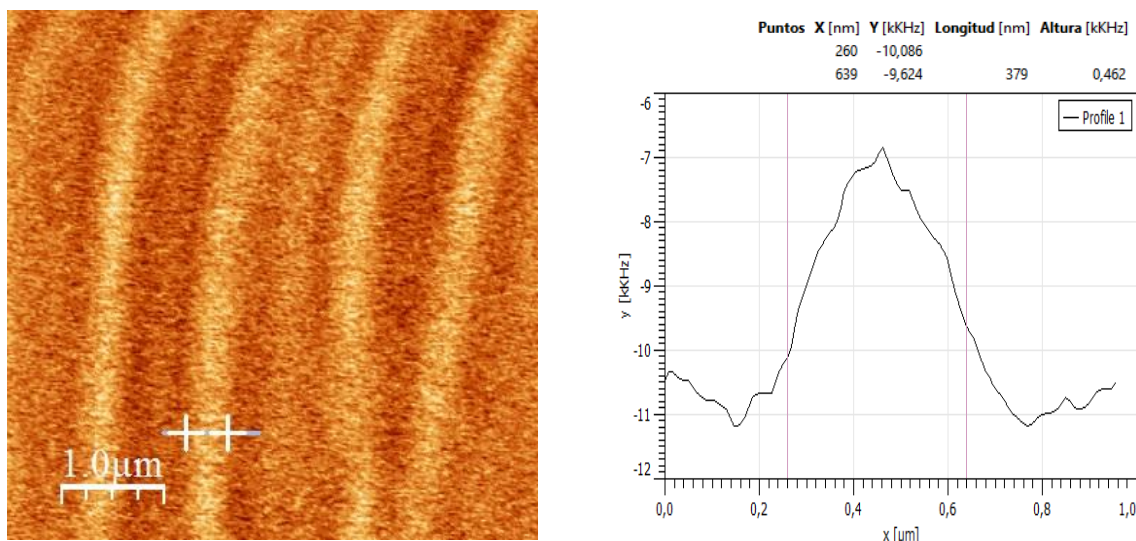
- **Muestra FG163R.** Para ésta muestra se obtuvieron los escaneos presentados en las figuras 5.15 y 5.16. Mientras que la Fig. 5.17, con el empleo de la extracción de perfiles, contiene información del ancho de un solo ribbon, debiendo ser de 240 nm en promedio.



**Figura 5.15.** Muestra FG163R con escala 1.0 μm. AFM (izq.). Perfil (der.) [4].



**Figura 5.16.** Muestra FG163R con escala 1.0  $\mu\text{m}$ . NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].



**Figura 5.17.** Perfil del ancho de un GNR. NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].

Con los datos anteriores se puede argumentar que una posible causa a la cual se le podrían atribuir los resultados medidos es que los ribbons son crecidos de una manera no tan uniforme lo que propicia que su ancho se vea perjudicado mientras se recorra el total de su extensión, ya que el grafeno puede encontrarse distribuido de diferente manera a lo largo y/o ancho del borde de algún escalón en específico, provocando la discrepancia del parámetro en cuestión. Es también por ésta razón que el espesor está dado como promedio, no solo por el total de los ribbons presentes sobre toda la muestra sino igualmente debido a la variación del parámetro a lo largo de toda la nanoestructura.

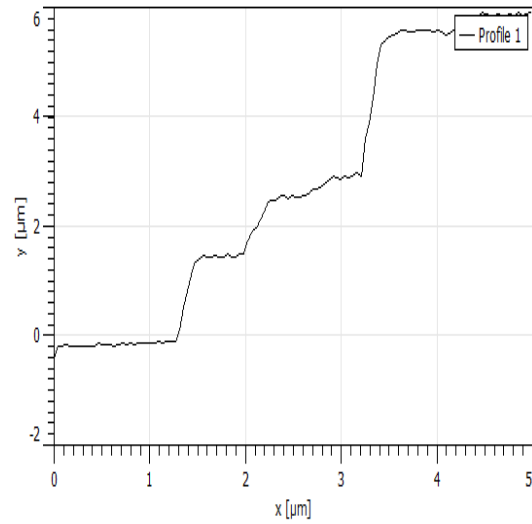
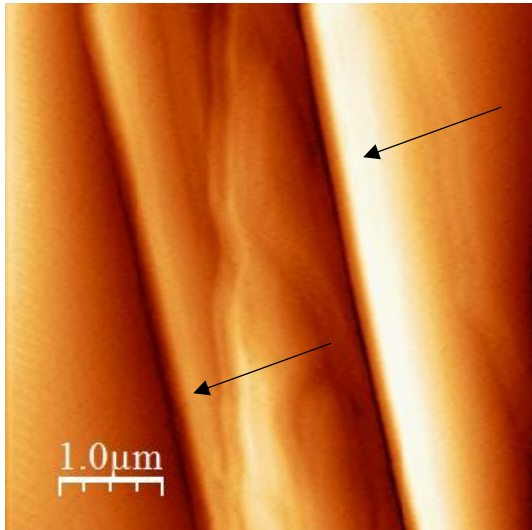
Añadiendo que se necesita ejecutar un escaneo de un área mayor para conseguir ver y medir más ribbons con el fin de acercarse al valor medio dado y ver su distribución a lo largo y ancho de los demás bordes de los escalones del sustrato.

Es aquí también donde se aprecia lo poderoso que puede ser la técnica de NSOM, ya que a pesar de que, como se ha mencionado, tanto la Microscopia Óptica de Campo Cercano como la de AFM se hacen en simultáneo, los resultados obtenidos contienen información distinta. La Fig. 5.15 contiene información de topografía donde sólo la superficie escalonada del sustrato de carburo de silicio está presente con claridad, sin embargo la presencia del grafeno no se distingue en esa imagen; es en la de NSOM donde se ven los ribbons de tal material en los bordes de los escalones, que es el lugar preciso donde fueron crecidos. Lo anterior es debido a los índices de refracción que ostentan ambos materiales, ya que el grafeno al tener uno mayor refleja más el haz incidido, mientras que el carburo de silicio lo hace en menor medida por tener un índice más bajo.

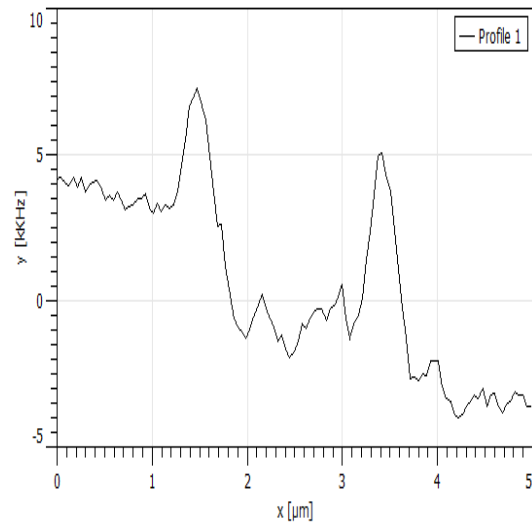
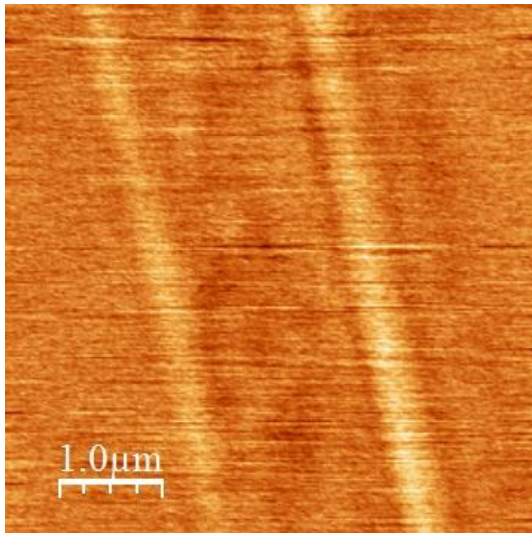
Se debe de agregar que en ésta extracción de perfiles con Gwyddion los datos que se observan en la Fig. 5.17 son las respectivas intersecciones del trazo morado con el perfil conseguido, es decir, los puntos  $(X, Y)$  260 nm y  $-10.086$  KHz (primera fila) es la primera intersección de izquierda a derecha, mientras que 639 nm y  $-9.624$  KHz (segunda fila) es la intersección restante. “Longitud” es la resta absoluta de ambas intersecciones en  $X$ , en otras palabras el ancho del ribbon. “Altura” es el resultado de un proceso similar al anterior pero con los valores de  $Y$  y es que tanto se reflejó, sobre el ribbon en esa zona, el haz láser incidido.

- **Muestra FG166R.** Para la presente, se espera que el ancho de los ribbons sea menor con respecto a la anterior medición, 210 nm, así como que se mejore la resolución y calidad de los escaneos logrados. Las imágenes obtenidas se encuentran en las Fig. 5.18 y 5.19, mientras que la extracción de datos para un solo ribbon está en las Fig. 5.20 y 5.21.

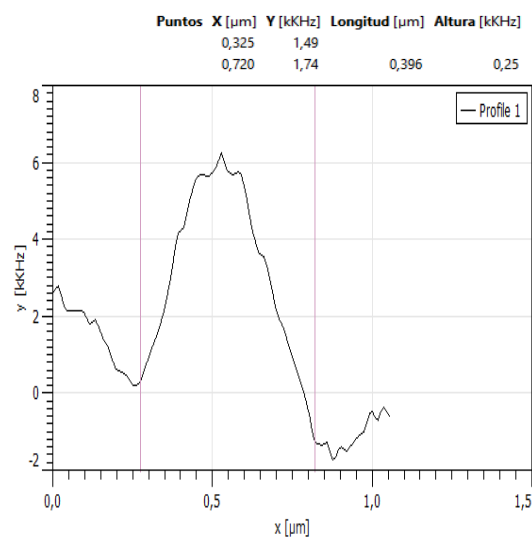
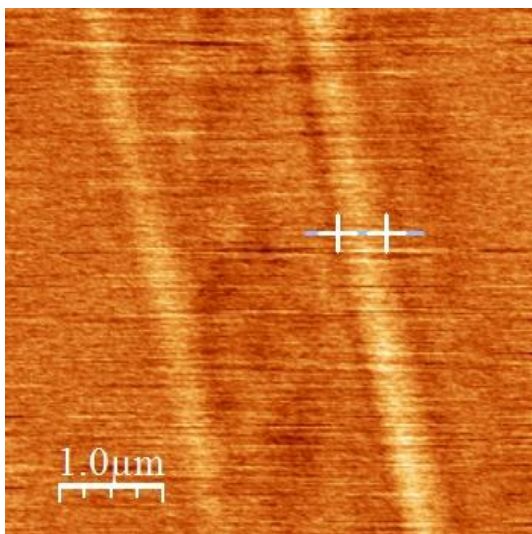




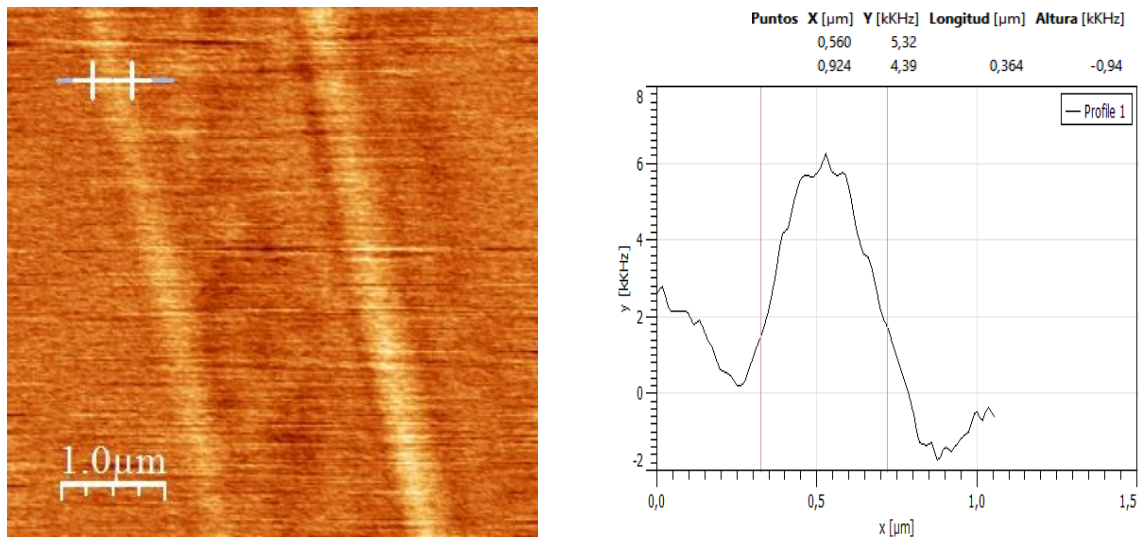
**Figura 5.18.** Muestra FG166R con escala 1.0 μm. AFM (izq.). Perfil (der.) [4].



**Figura 5.19.** Muestra FG166R con escala 1.0 μm. NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].



**Figura 5.20.** Perfil del ancho de un GNR. NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].

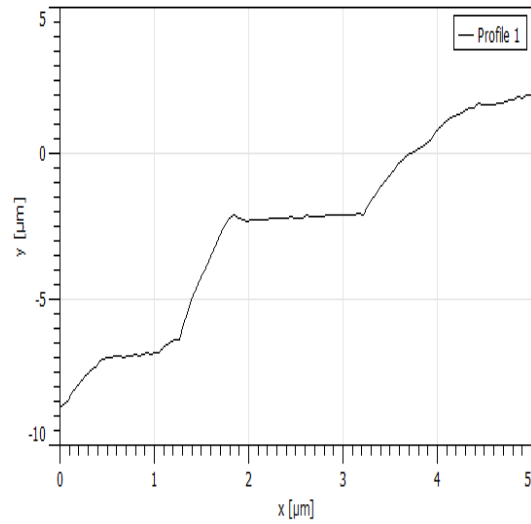
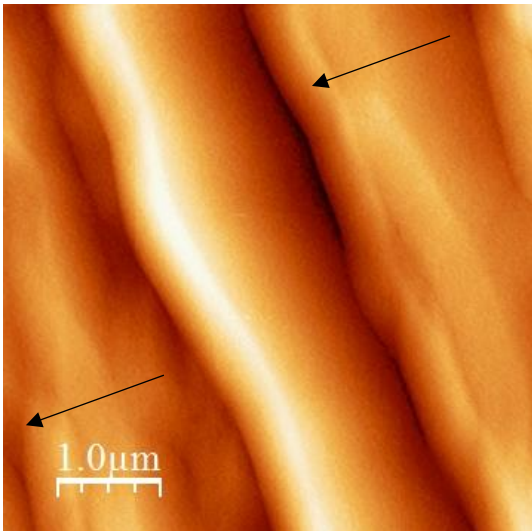


**Figura 5.21.** Perfil del ancho de un GNR, zona distinta a Fig. 5.20.

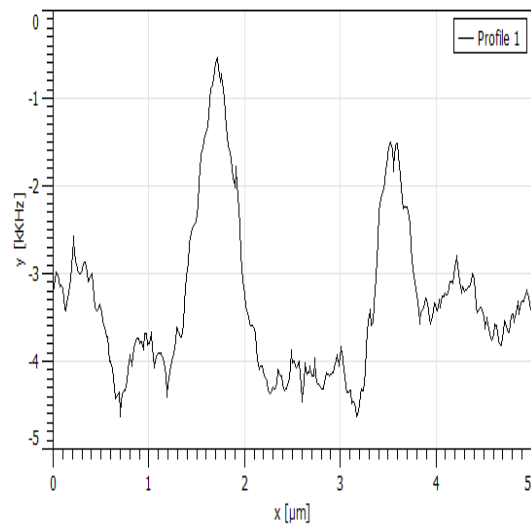
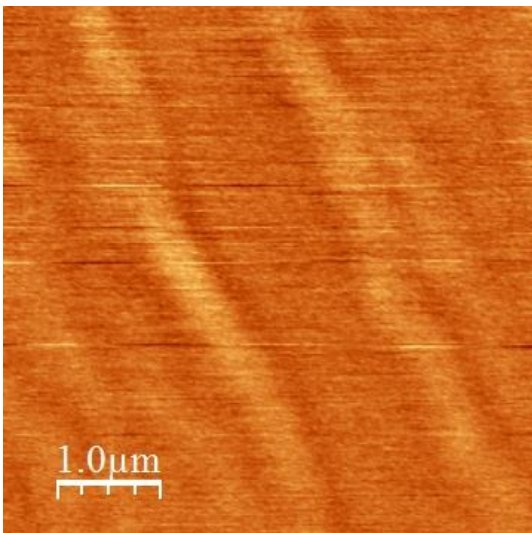
*NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].*

La extracción de dos perfiles se hizo con la finalidad de demostrar que dependiendo de las zonas FG166R en donde se mida el grosor de un ribbon variará dicho valor debido a causas similares a las mencionadas para FG163R. Lo que si se observa es una reducción en el ancho en una sección de un ribbon, Fig. 5.20, lo cual da un indicio de que las especificaciones dadas son correctas al menos para el dato de reducción de grosor.

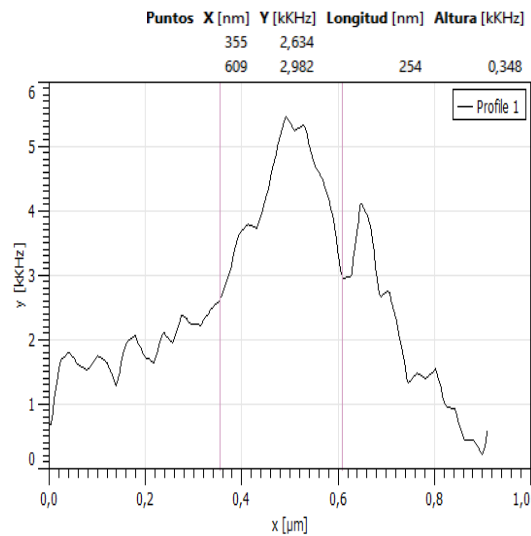
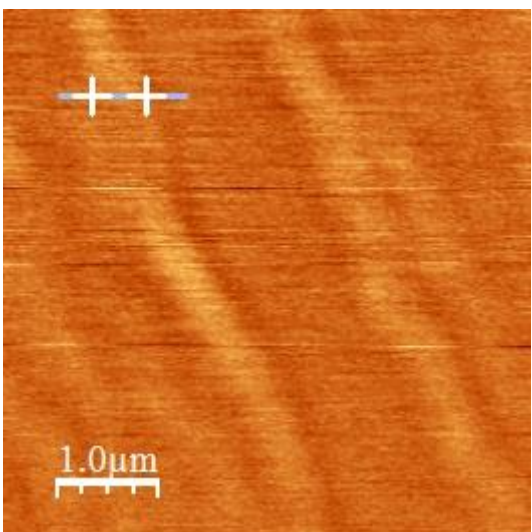
- **Muestra FG166L.** Dentro del estudio de ésta muestra se espera lograr observar ribbons con un espesor menor en comparación con las otras dos anteriores. Las imágenes de los escaneos obtenidos son las mostradas en las figuras 5.22 y 5.23; mientras que en la Fig. 5.24 se presenta la medición de un solo nanoribbon y sus dimensiones, con la función de extracción de perfiles.



**Figura 5.22.** Muestra FG166L con escala 1.0  $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). Perfil (der.) [4].



**Figura 5.23.** Muestra FG166L con escala 1.0  $\mu\text{m}$ . NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].

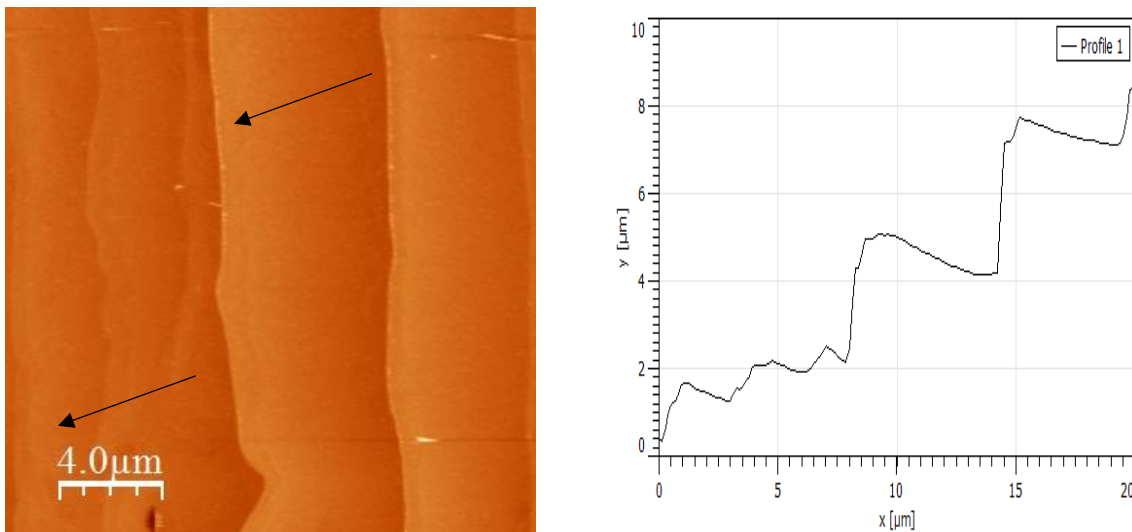


**Figura 5.24.** Perfil del ancho de un GNR. NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].

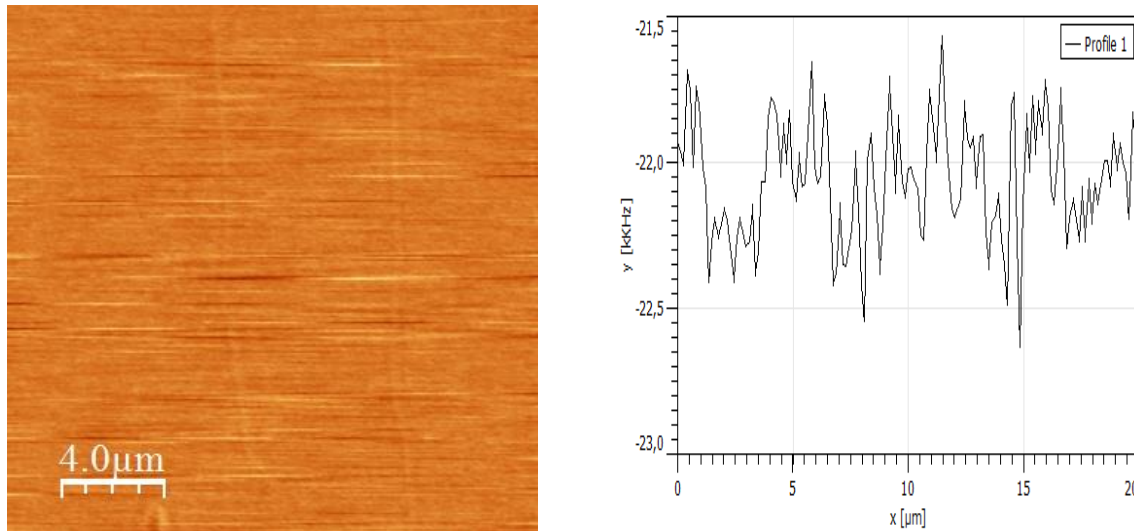
Como se especificó el ancho de los ribbons medido es menor que el resultado del mismo proceso para las anteriores dos muestras, FG166R y FG163R, pero solo en algunas zonas ya que, como ya se mencionó, los ribbons no fueron crecidos de forma uniforme a lo largo de todo el borde del escalón del sustrato de carburo de silicio y ello conlleva a que la reflexión del haz láser no sea igual para toda la nanoestructura y consecuentemente se deduce que el espesor no está parejo, sin embargo, fue posible medir la sección de uno de ellos en donde el grosor es menor, como se especificó dentro de las descripciones de las muestras.

- **Muestra FG271.** Para el análisis de la presente se tiene, como información inicial que, a diferencia de las tres muestras preliminares, ésta posee una monocapa de grafeno presente en todo el sustrato escalonado de carburo de silicio, por lo tanto se propone como hipótesis que, naturalmente, en una extracción de perfil para un escaneo de NSOM se verá una “uniformidad”, parcial o total, y no crestas y/o valles muy marcados como anteriormente se observó.

Con las figuras 5.25 y 5.26 se buscan ejemplificar las características que se han señalado.



**Figura 5.25.** Muestra FG271 con escala 4.0 μm. AFM (izq.). Perfil (der.) [4].



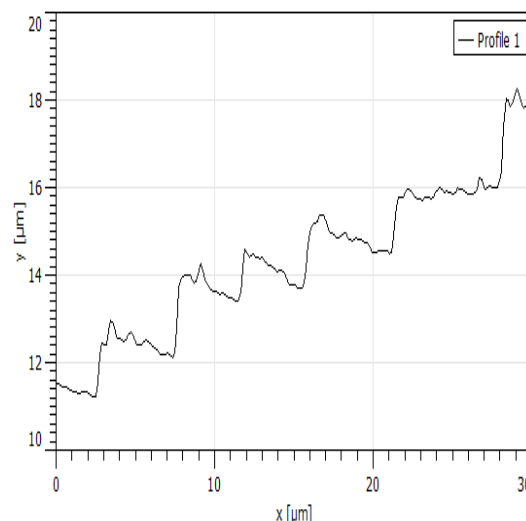
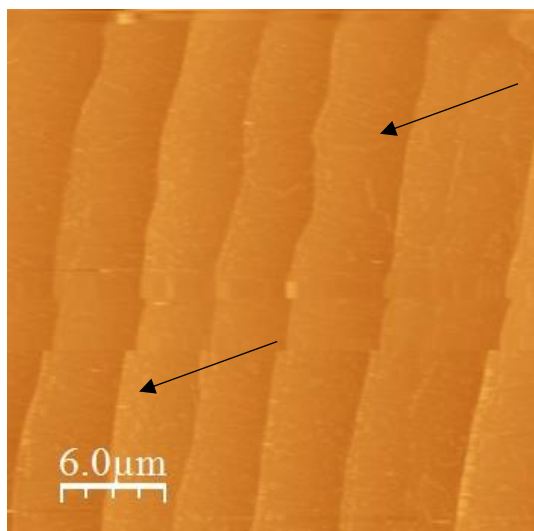
**Figura 5.26.** Muestra FG271 con escala 4.0  $\mu\text{m}$ . NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].

Retomando la hipótesis propuesta al inicio para ésta muestra, con las cuatro imágenes mostradas se comprueba que efectivamente, debido a que una monocapa de grafeno se encuentra perfectamente distribuida sobre todo el sustrato escalonado de carburo de silicio, no existen valles y/o crestas tan marcadas como en FG166R, FG166L y FG163R, ya que, a comparación de en éstas tres, la actual sólo posee un solo material en su superficie, teniendo como consecuencia que la luz sea reflejada por éste solamente, es decir, hay nada más un índice de refracción presente en la muestra habiendo una reflexión “uniforme”. La posible discrepancia en el perfil del escaneo de NSOM es por la calidad de la imagen obtenida, formalmente por los valores de las ganancias proporcional e integral en el software NWS11, sin embargo, se observa de buena forma lo ya descrito.

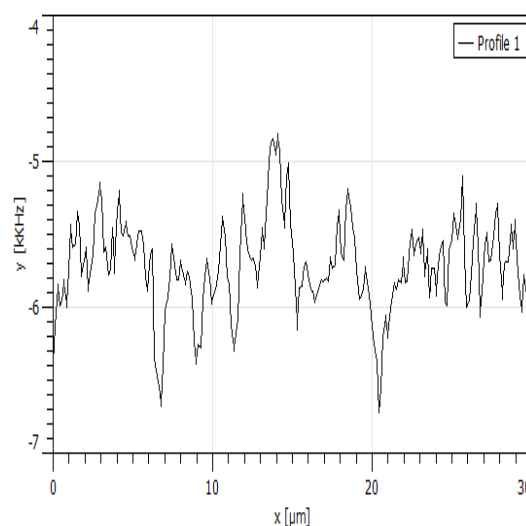
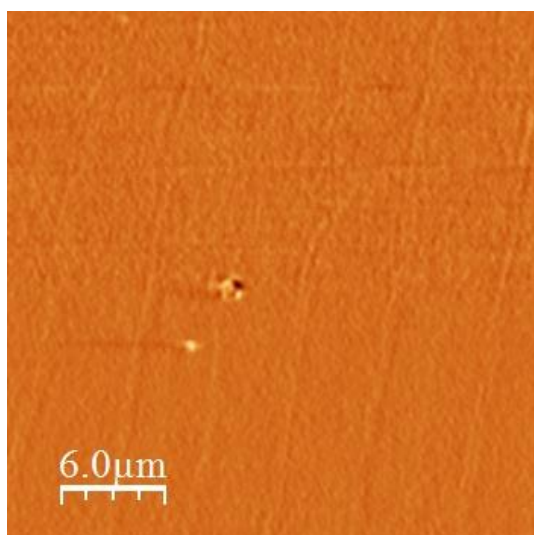
- **Muestra FG272.** La presente es similar a la muestra FG271, pero con las diferencias de que fue crecida con un proceso distinto y que ésta posee, en lugar de una sola capa, dos capas de grafeno presentes en todo el sustrato escalonado de carburo de silicio, por lo que se espera que se logre extraer un perfil muy semejante al mostrado en la Fig. 5.25, teniendo la misma hipótesis para el escaneo de NSOM de entonces.

Las figuras 5.27 y 5.28 contienen la información topográfica y de Campo Cercano, respectivamente.





**Figura 5.27.** Muestra FG272 con escala 6.0 μm. AFM (izq.). Perfil (der.) [4].



**Figura 5.28.** Muestra FG272 con escala 6.0 μm. NSOM (izq.). Perfil (der.) [4].

Nuevamente, teniendo las imágenes como prueba, tal como se dijo como presunción al inicio del análisis de ésta muestra, la bicapa de grafeno sobre el sustrato se ve reflejada en el perfil “uniforme” de NSOM donde no se observan crestas o valles tan presentes, Fig. 5.28, de forma semejante a FG271.

Recalcando que para éstas últimas dos muestras, FG271 y FG272, se realizaron procesados diferentes a las imágenes en comparación con los que se habían venido aplicando hasta la muestra FG166L; tales como la implementación del filtro Matriz de Convolución o el filtro PopCorn, que permiten resaltar los detalles de la imagen que por un mal escaneo no se alcanzan a apreciar de forma correcta y se utilizan además para eliminar picos de intensidad (NSOM) o relieve (AFM) no deseados en una imagen [79].

Se debe acentuar además que con la extracción de perfiles para los escaneos de NSOM, o solamente con los escaneos en sí, más específicamente para éstas últimas dos muestras, FG271 y FG272, que contienen una monocapa y una bicapa de grafeno respectivamente, es posible el identificar solamente por la imagen de Campo Cercano con cuál de las dos se está trabajando ya que, evocando un principio de física básica, un material más opaco que otro absorbe más la luz que le sea incidida y la refleja menos, es decir es más contrastante, por lo tanto la muestra FG272, al tener una capa de grafeno más que FG271 reflejará menos el haz láser incidente y ello se observará directamente en la imagen obtenida, para una profundización más a detalle del tema se sugiere al lector ir a la Ref. [100].

De forma más sólida y fundamentada la Ref. [101] reporta que la absorción del grafeno está dada por constantes fundamentales, pudiendo ser escrita como  $\alpha = e^2/\hbar c$ , además afirma que la nanoestructura de una monocapa de grafeno, que tiene el espesor de un átomo, absorbe  $\pi\alpha = 2.3\%$  de la luz incidente, por último argumenta que por la adición de capas de grafeno la transmitancia de la luz incidente decrece por 2.3 % con cada capa añadida, lo cual hace que se absorba más y se refleje menos la luz incidente.

Por último, cabe señalar además, que con las imágenes de las muestras FG166R y FG272 se colaboró dentro del artículo *Optical detection of graphene nanoribbons synthesized on stepped SiC surfaces*, el cual se encuentra en revisión para su próxima publicación.

En éste artículo, donde también participaron de forma interdisciplinaria otros miembros del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, se enfoca en la implementación de variadas técnicas como Reflectance Anisotropy Spectroscopy (RAS, por sus siglas en inglés), nanoRAS, Reflectance Differential Spectroscopy (RDS, por sus siglas en inglés) y NSOM, como herramientas prometedoras para caracterizar la respuesta óptica, efectos ópticos y de confinamiento, de GNRs [69].

# Capítulo 6

## Conclusiones

### 6.1. Conclusiones

Como se ha venido mencionando a lo largo de este Trabajo de Investigación la Microscopia Óptica de Campo Cercano ha comenzado poco a poco a revolucionar los campos de estudio de la ciencia de materiales, de la innovación ingenieril aplicada, entre muchos otros, debido a que es una muy poderosa herramienta para observar propiedades ópticas, y aunado a que, gracias a la empresa Nanonics©, se ha integrado a éste tipo de microscopia una como lo es la de Fuerza Atómica, para así poder observar simultáneamente información óptica y topográfica, se ha incrementado considerablemente el poder y la extensión de la aplicación para ambas técnicas en conjunto.

Ésta Tesis consistió, principalmente, en la implementación de la técnica de Campo Cercano en microscopia, con sus dos modos de estudio, NSOM Reflexión y NSOM Colección, para el análisis de diferentes muestras, llevándose a cabo de manera pionera en el Instituto; ya que el proceso se hizo desde la adecuación de un espacio particular dentro del mismo plantel para la colocación de todos los instrumentos y dispositivos conformantes del equipo hasta la conexión y prueba de éste último por vez primera.



El aprendizaje y capacitación para el manejo adecuado de los distintos mecanismos componentes del microscopio, así como de las instrucciones a seguir para llevar a cabo cada una de las dos modalidades de NSOM y AFM, fueron también parte crucial del Trabajo de Tesis puesto que son de importancia para obtener resultados apropiados e imágenes con una excelente resolución facilitando y permitiendo un mejor análisis y apreciación de la muestra.

De forma particular, para las dos muestras, NSOM/AFM resultó ser una práctica que arrojó información y datos de relevancia que no se habían logrado conseguir anteriormente con técnicas meramente ópticas.

En lo que respecta a la muestra de nanowires, como se presentó con las figuras 5.1 y 5.2, se logró capturar su geometría, orientación y distribución, con una vista lateral, a distintas escalas y tamaños de ventana, 250 nm y  $1.3 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$  y  $1.0 \mu\text{m}$  y  $5.0 \mu\text{m} \times 5.0 \mu\text{m}$ , respectivamente. Mientras que con las figuras 5.8 y 5.9 se pudo distinguir, con una vista “aérea”, su cara superior con geometría hexagonal de forma clara, resultado que no se había logrado o reportado como tal al menos con el empleo de una técnica óptica de microscopía.

Además, con la aplicación *Rugosidad de Superficie* del software WSxM se observó la distribución de la uniformidad de la muestra, abarcando el tamaño de la ventana de escaneo de cada una de las figuras 5.1 y 5.2 AFM, arrojando resultados descriptivos de la misma superficie en las Tablas 5.1 y 5.2, correspondientemente. Lo antepuesto tomando en cuenta la orientación y distribución de los NWs, ya que en dependencia de ellas es cómo variarán los datos dados por ésta herramienta del programa.

Retomando a los GNRs, como también ya se dijo dentro de éste escrito, la Microscopía Óptica de Campo Cercano es una herramienta muy eficaz para adquirir resultados que con la Microscopía de Fuerza Atómica no es posible obtener, ya que con NSOM fue factible el capturar los ribbons de grafeno mientras que con AFM sólo resultó la imagen del sustrato de carburo de silicio escalonado. Lo cual propició que se trabajase haciendo enfoque en las imágenes de CC para medir y estudiar los ribbons de grafeno específicamente.

Como datos adicionales, ya que en el Capítulo 4 se le dio énfasis al análisis de los ribbons solamente, el tamaño de las terrazas, o parte superior de los escalones, a lo largo, para las primeras tres muestras, FG163R, FG166R y FG166L, varía con una extensión de 1  $\mu\text{m}$  a 1.5  $\mu\text{m}$  aproximadamente; mientras que en cuestión de la magnitud de lo alto o espesor de los mismos escalones va desde 4.8  $\mu\text{m}$  a 5.2  $\mu\text{m}$ . Para las últimas dos muestras, FG271 y FG272, el tamaño de lo largo de las terrazas incrementa hasta 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente y para el ancho va desde 3  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  para FG271 y cercano a las 1.8  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$  para FG272.

La variación de las mediciones es resultado de la no uniformidad en el sustrato escalonado, para las cinco muestras en general, así como de la distribución no tan igual del grafeno a lo largo de todo el sustrato particularmente para las últimas dos muestras.

## **6.2. Trabajo a futuro y comentarios finales**

El que los equipos de electrónica, y las puntas de NSOM y AFM, creados por la empresa Nanonics© de origen israelí, junto con un microscopio, como tal, de la compañía Olympus con raíces japonesas, además de que quienes lo implementaron conjuntamente son mexicanos de nacimiento y dedicados a distintos ámbitos de la ciencia de materiales, física y optoelectrónica, da un fuerte indicio de que el desarrollo dentro de los multivariados campos del estudio científico e industrial están siendo encaminados a llevarse a cabo bajo un régimen de multidisciplinariedad además de que es una seria, importante e interesante consecuencia de la globalización, lo cual hace de una forma u otra que la cooperación entre personas o grupos dedicados a la investigación nazca para trabajar y obtener resultados por un bien común y en pro del mejoramiento de las herramientas empleadas por la humanidad.

Como trabajo a futuro se tiene la ejecución, con el empleo del mismo sistema de Nanonics©, de una Microscopía Óptica de Campo Cercano de forma espectroscópica, es decir, a diferencia del láser usado en la presente Tesis (532 nm), se planea utilizar un láser entonable (700 nm a 1080 nm), de rojo al medio infrarrojo -MIR-, con la finalidad de llevar a cabo un estudio, de alguna muestra en específico, haciendo un barrido entre el rango de longitudes de onda mencionado y así recopilar la información generada por la incidencia de cada una de ellas y comparar el comportamiento que presentan los resultados obtenidos particulares.

El trabajo anteriormente, a grandes rasgos, descrito, está siendo realizado actualmente como Tesis para obtener el grado de maestría por parte de un alumno del Instituto, tratando de alguna manera darle continuidad al trabajo que se ha iniciado con la presente, así como de incrementar y mejorar el potencial de la técnica de análisis de microscopia volviéndola, ahora, Espectroscopia Óptica de Campo Cercano.

Un segundo posible trabajo a futuro es el volver a estudiar los nanowires de GaN pero ahora centrándose en observar el que es considerado como ruido aleatorio del telegrafista, ruido en nanodispositivos, ruido PopCorn, de impulso o bi-estable, ya que el estar formados por dicho semiconductor pueden presentar transiciones repentinas escalonadas entre dos o más niveles discretos de voltaje o corriente en tiempos aleatorios e imprevisibles; cada cambio en voltaje o corriente a menudo dura de varios milisegundos a segundos y suena como el tronar de una palomita de maíz, de ahí su denominación, si se ajusta una bocina al sistema de análisis [102].

Lo anterior puede hacerse si el sistema que se tiene se adecuara para poder leer los milivolts generados por las transiciones repentinas originadas por los nanowires al momento de pasar la punta de NSOM sobre de ellos justo al mismo tiempo en que se estuviera realizando un escaneo habitual. Normalmente, éste tipo de efectos ha sido observado y estudiado para dispositivos MOSFET, FET y a fines, a escala submicrométrica y/o nanométrica, dentro de arreglos experimentales muy específicos para cada uno de los estudios, Ref. [103, 104, 105]; pero con la capacidad del equipo que se posee en el Instituto además, como ya se dijo, con las mejoras y adiciones de sistemas de monitoreo, puede ser factible el lograr conseguir buenos resultados, los cuales, debiendo recalcar, serían unos de los primeros en ser reportados.

Un tercer y último probable trabajo a futuro propuesto es el utilizar el equipo de Microscopia Óptica de Campo Cercano para analizar biomoléculas y nanoestructuras del tipo biológico para así realizar el tipo de Microscopia denominado como Bio-NSOM.

El mecanismo de retroalimentación tipo tapping mode permite a la punta nunca entrar en contacto con la muestra lo cual hace al sistema ideal para aplicaciones como éstas con muestras de ese tipo sometidas a tratamientos con soluciones acuosas o con polvo, incluso con soluciones fluorescentes, esperando resultados favorables.

Claro, recalando que se debe de tener suma limpieza en el lugar donde se realicen los escaneos, al igual que en excelentes condiciones de funcionamiento los dispositivos conformantes de todo el equipo microscopio.

Para una mayor información y profundización sobre el tema de la aplicación de NSOM para muestras biológicas y afines se sugiere dirigirse a las Ref. [106, 107].

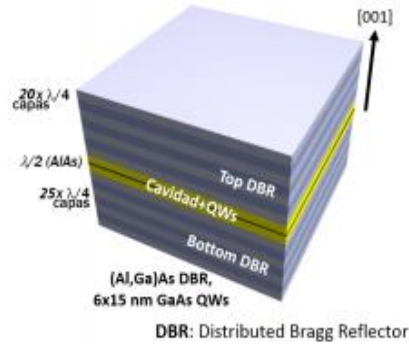
# Anexo A

## Muestras estudiadas durante el Trabajo de Tesis

Aunado a las muestras tratadas dentro del compendio del presente Trabajo de Investigación, a la par de sus mediciones y resultados, también se llevaron a cabo otros escaneos más, analizando distintos materiales. Entre ellos, principalmente, se encuentran los descritos en las siguientes subsecciones de éste anexo, dentro de los cuales se incluirá una pequeña descripción de cada uno, algunas de las imágenes resultado de los escaneos realizados, así como de ciertas aplicaciones que pueden tener.

### **A1. Microcavidad óptica semiconductor**

Las microcavidades ópticas (MC) consisten en el crecimiento de dos espejos de Bragg distribuidos (DBRs, por sus siglas en inglés), compuestos de capas de materiales III-V, en particular aleaciones entre (Al, Ga) As. Además también están formados por apilamientos de capas delgadas con diferentes índices de refracción ( $n$ ), uno alto y otro bajo, y de espesor  $\lambda/4n$ . El arreglo de capas alternadas provoca el fenómeno de interferencia constructiva de la luz que entra a la MC, lo que produce una región espectral de alta reflectividad o “stop-band”. La temperatura a la cual se creció ésta muestra es de 600 °C aproximadamente, el DBR construido consistió de 12 pares de capas delgadas de aleaciones  $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As} / \text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ , con el aluminio a 85 % y 15 % de concentración para lograr índices de refracción bajo y alto, respectivamente. Ver Fig. A1.1 [108].



**Figura A1.1.** *Diseño de microcavidad óptica semiconductor* [108].

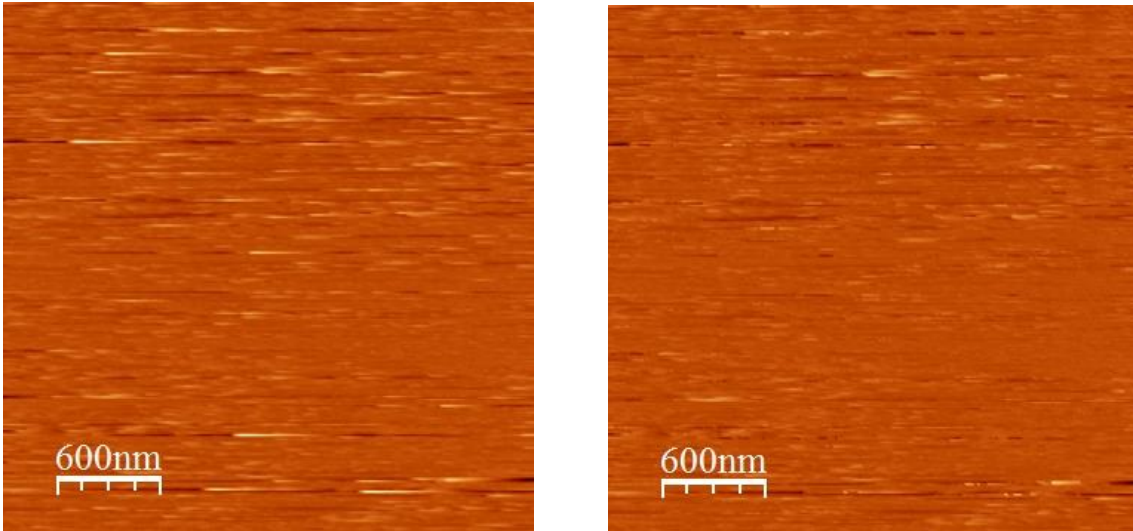
La técnica de crecimiento por MBE permite lograr buena uniformidad, interfaces abruptas y espejos de Bragg distribuidos de muy alta calidad. Para el crecimiento de dichas estructuras se utilizaron dos métodos, debido a la dificultad del mismo proceso así como la manipulación de los parámetros dentro de éste.

- 1) Método de índice de refracción efectivo ( $n_{eff}$ ). Multicapa con concentración de Al fija.
- 2) Capas en bulto. Control de concentración de Al con temperatura [108].

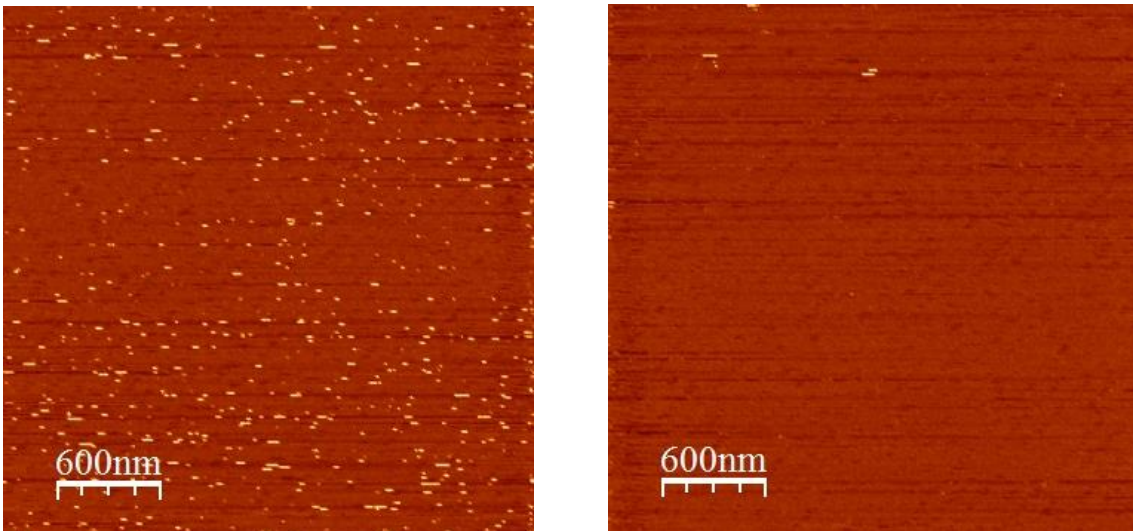
Las MC tienen diferentes aplicaciones, como en dispositivos optoelectrónicos, láseres con cavidad vertical de superficie emisora (VCSEL, por sus siglas en inglés), o más recientemente en dispositivos emisores de un solo fotón desarrollados colocando un punto cuántico dentro de una MC. Dichas fuentes de luz son de interés en los campos de criptografía y computación cuántica [109].

El estudio de ésta muestra se hizo con NSOM Colección y colocando a ésta de forma vertical, es decir desde una posición “de canto” o “de costado” se fijó a un porta-muestras, a diferencia de las dos muestras abarcadas dentro de la Tesis y las otras puntualizadas en éste anexo, las cuales se fijaron de forma horizontal, paralelas al porta-muestras.

Dicha orientación provocó problemas al momento de realizar los escaneos pertinentes, ya que, como se tenía una región muy acotada para trabajar, la punta y el sistema de retroalimentación en ocasiones no ejecutaban de forma normal el proceso siempre empleado, sin embargo se lograron conseguir variadas imágenes de tres diferentes regiones de la muestra, las figuras A1.2 y A1.3 presentan los resultados de AFM y NSOM, mientras que las figuras A1.4 y A1.5 de NSOM 3D y NSOM Flooding para una microcavidad óptica solamente en la región de mayor interés, la localizada cerca al espejo.



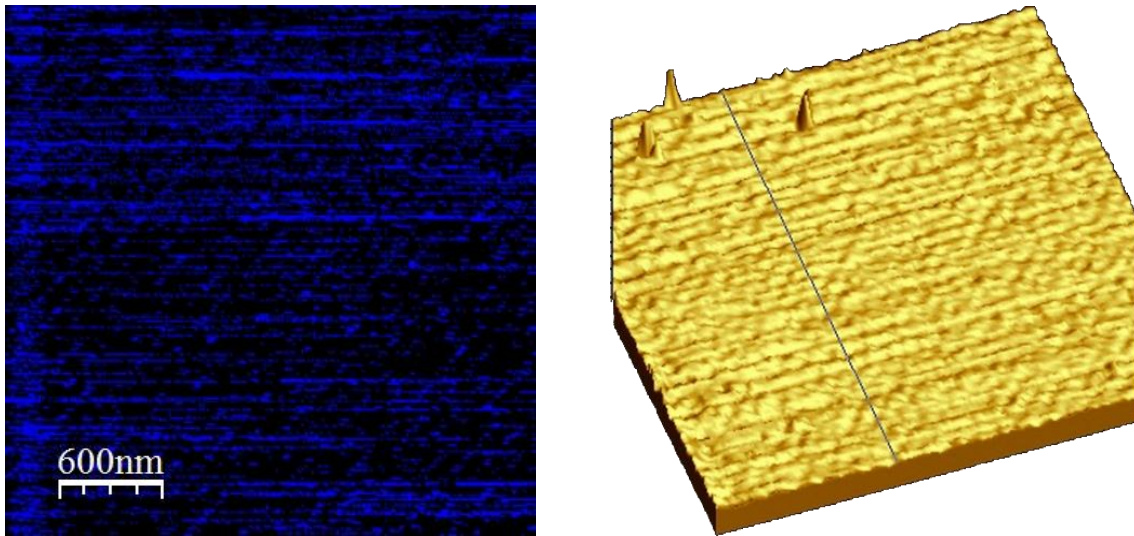
**Figura A1.2.** *Muestra MC con escala 600 nm y ventana 3.0  $\mu\text{m}$  x 3.0  $\mu\text{m}$ .  
AFM con filtro Flatten (izq.). AFM con filtro PopCorn (der.) [4].*



**Figura A1.3.** *Muestra MC con escala 600 nm y ventana 3.0  $\mu\text{m}$  x 3.0  $\mu\text{m}$ .  
NSOM con filtro Flatten (izq.). NSOM con filtro PopCorn (der.) [4].*

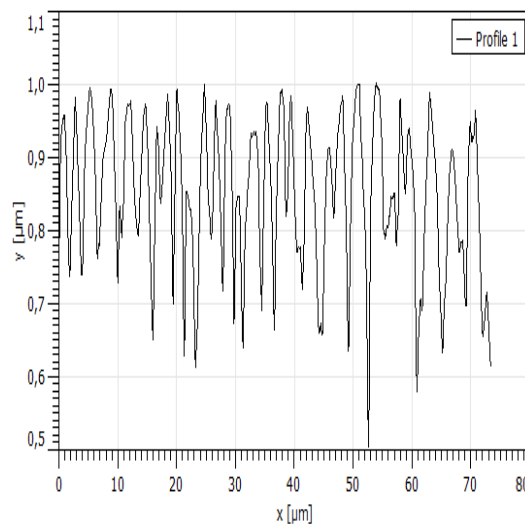
A las figuras A1.2 y A1.3, AFM y NSOM respectivamente, se les aplicaron dos tipos de filtros, Flatten y PopCorn, ello con el fin de presentar al lector una comparación de cómo es que se pueden mejorar los escaneos resultantes de tal manera que se perciban detalles que tal vez se encuentren en el área de la muestra tratada, pero que por diversas razones (impurezas, rayones, polvo, partículas o material remanente) no se alcanzan a distinguir. Un ejemplo de lo anterior es mostrado en la Fig. A1.4, donde, después de ejecutar el filtro PopCorn a la imagen NSOM, le fue aplicado uno más, el filtro Flooding (para ver sus puntos más bajos o valles) además de darle a éste una vista 3D, para observar las capas

de material que se encontraban por debajo de impurezas de la misma muestra, resultado del proceso de clivado a la que fue sometida.



**Figura A1.4.** *Muestra MC con escala 600 nm y ventana 3.0  $\mu\text{m}$  x 3.0  $\mu\text{m}$ .  
NSOM con filtro Flooding (izq.). NSOM Flooding 3D (der.) [4].*

Como es de notarse, en la Fig. A1.4 sobre la imagen NSOM 3D hay una línea de extracción de perfil para capturar las posibles capas de material obtenidas por un escaneo de CC. La Fig. A1.5 contiene tal información, donde se pueden distinguir bien, lo que para quienes hicieron el análisis de la presente muestra, son las capas de material por las cuales está formada la MC, las cuales son cada uno de los picos visibles en el gráfico.



**Figura A1.5.** *Perfil de NSOM Flooding 3D, Fig. A1.4 (der.) [4].*



Cabe señalar que éste Trabajo aún se encuentra en revisión y discusión con las personas involucradas en su elaboración. Pese a ello todos los resultados presentados son correctos.

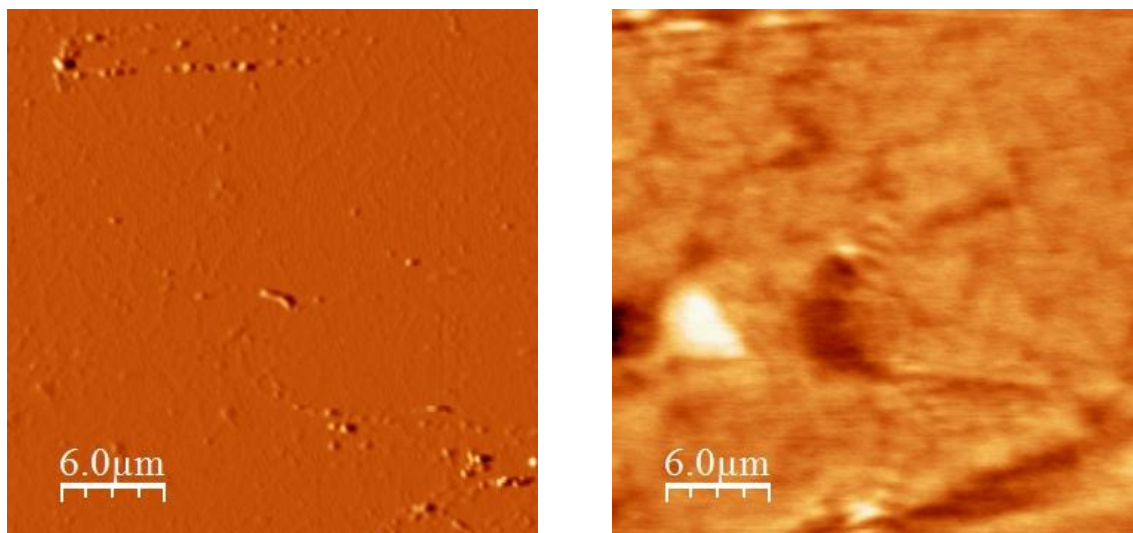
## **A2. Nanoplacas de Diselenuro de Tungsteno ( $WSe_2$ )**

Las muestras con dicalcógenos de metales de transición (TMDCs, por sus siglas en inglés) son relativamente viejas, Ref. [41]. Una buena revisión exhaustiva sobre éstos materiales, aunque un tanto añeja, se puede encontrar en la Ref. [42]. Los TMDCs cubren un amplio espectro de propiedades que van desde aisladores, semiconductores a metales. Ésta diversidad se debe a ciertas características que reúnen los TMDCs, como el grado en que se llenan de electrones. Dos de los primeros artículos donde se trató éste tipo de materiales se publicaron a mediados de los años 1980, Ref. [43,44], pero por ese entonces pasaron inadvertidos. Éstos materiales antiguos experimentaron un renacimiento después del descubrimiento de propiedades electrónicas únicas del grafeno por parte de K. S. Novoselov y A. K. Geim; debido a lo anterior se abrió una nueva categoría dentro de la física: el estudio de materiales bidimensionales. Los TMDCs bidimensionales, Ref. [45], se pueden exfoliar fácilmente, Ref. [44], presentan propiedades eléctricas y ópticas muy interesantes, y se han convertido en una de las áreas más atractivas estudiadas dentro de la física y tecnología del estado sólido. Entre estos materiales, los TMDCs semiconductores son de especial interés debido a las posibilidades de ingeniería de gap al variar el número de capas, la cual los convierte en fuertes candidatos para aplicaciones de dispositivos. Pese a lo anterior, hay también reportes sobre otros materiales, como los metales nobles de transición (Paladio y Platino, por ejemplo) dicalcógenos, Ref. [50,51], y Bisulfuro de Estaño, Ref. [52], siendo éste último un semiconductor [40].

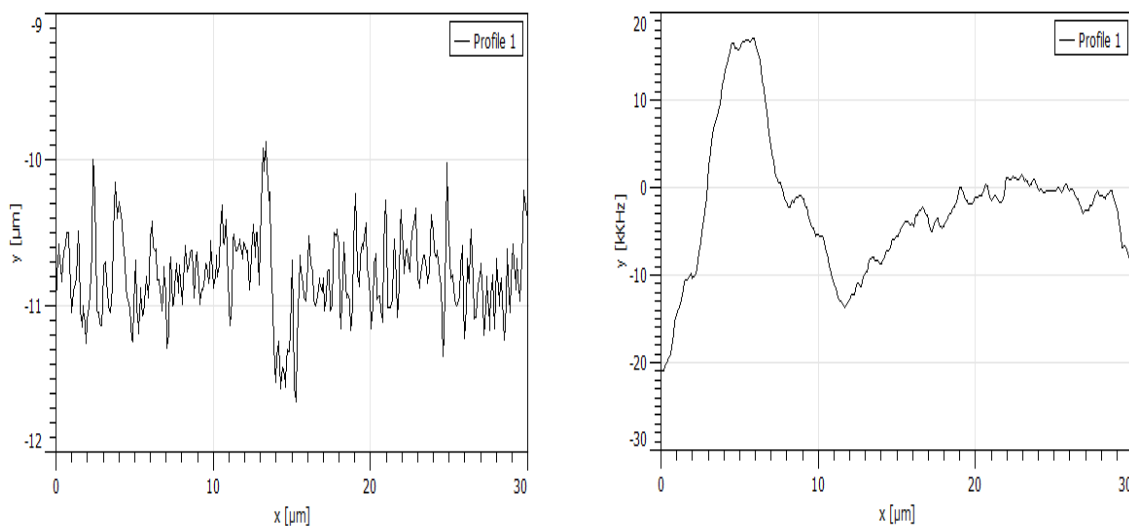
La estructura de banda de esos compuestos cambia drásticamente de muestras en bulto a muestras monocapa, pasando de un gap indirecto en los materiales de bulto a un gap directo en monocapa, subrayando el importante papel del acoplamiento entre capas. Además, sus propiedades electrónicas son muy sensibles a condiciones externas tales como temperatura, presión o tensión. Los TMDCs son aproximadamente sesenta en número; dos tercios de éstos asumen estructuras a forma de capa. La mayoría de estos materiales son sintéticos pero algunos existen naturalmente, ejemplo Ref. [46]. Los cristales TMDC en bulto son convencionalmente crecidos utilizando el método de Transporte de Vapor Químico (CVT, por sus siglas en inglés), Ref. [47, 48, 49, 50, 51].

Los TMDCs de  $WSe_2$  son el t3pico central de 3sta subsecci3n, con la finalidad de presentar su an3lisis bajo Microscopia 3ptica de Campo Cercano, en modo Reflexi3n, y de Fuerza At3mica. [40]

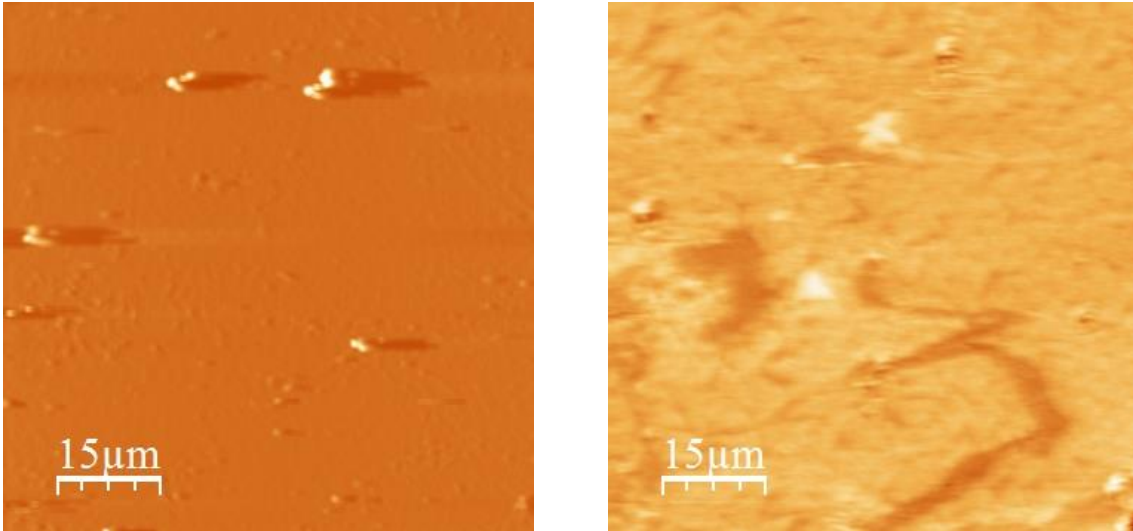
Las figuras A1.6 y A1.8, A1.7 y A1.9, contienen datos NSOM/AFM y sus propios perfiles, respectivamente, acerca de una sola nanoplaca, la cual fue posible observar con la aplicaci3n de Campo Cercano.



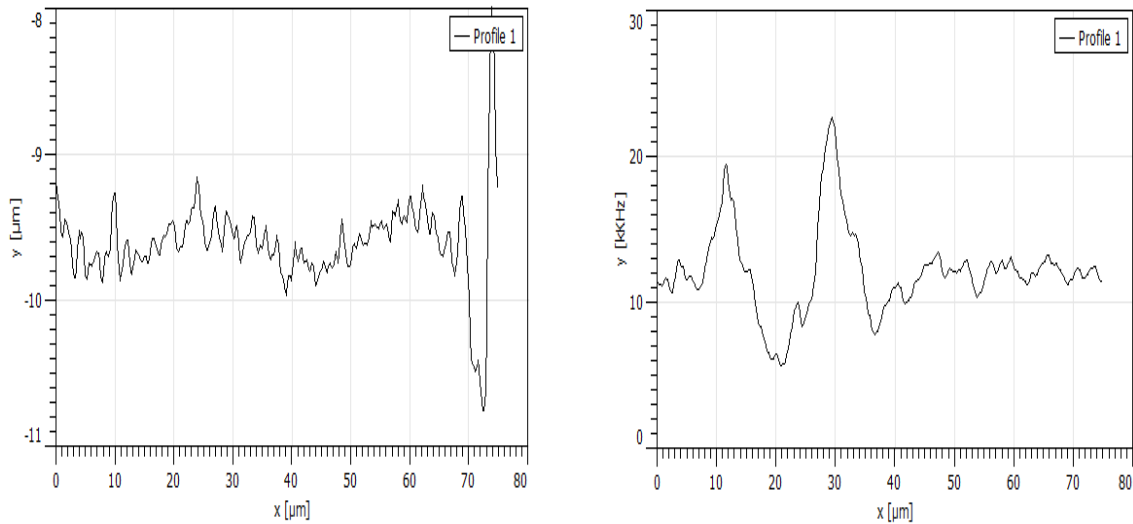
**Figura A1.6.** Muestra Nanoplasas de  $WSe_2$  con escala  $6.0 \mu m$  y ventana  $30 \mu m \times 30 \mu m$ . AFM (izq.). NSOM (der.) [4].



**Figura A1.7.** Perfiles muestra Nanoplasas de  $WSe_2$ . AFM (izq.). NSOM (der.) [4].



**Figura A1.8.** Muestra Nanoplacas de  $WSe_2$  con escala  $15.0 \mu m$  y ventana  $75 \mu m \times 75 \mu m$ . AFM (izq.). NSOM (der.) [4].



**Figura A1.9.** Perfiles muestra Nanoplacas de  $WSe_2$ . AFM (izq.). NSOM (der.) [4].

Para finalizar, se debe de mencionar que los perfiles extraídos de ambos escaneos, tanto de AFM como de NSOM, se hicieron en una dirección tal que abarcara las nanoplacas vistas en las imágenes de Campo Cercano. Los dos perfiles fueron adquiridos en la misma región, cubriendo igual extensión en forma horizontal (caso de imágenes A1.6 y A1.7), o en forma diagonal, incluyendo el par de nanoplacas, (imágenes A1.8 y A1.9).

Para ésta muestra, propiedad del Dr. Guolin del Dpto. de Física en la Univ. Xiangtan en China, se especifica que tiene bastantes nanoplacas de  $WSe_2$  monocapa; sin embargo, en algunas zonas, sobre el mismo sustrato, contiene nanoplacas más separadas unas de otras, mientras que en otras más se encuentran más cercanas y unidas formando nanopelículas. Lo anterior puede ser una razón por la cual en los dos análisis presentados sólo sean perceptibles dos nanoplacas. La zona de trabajo del Microscopio de Campo Cercano con la que se hicieron los escaneos fue un tanto corta, lo que propició que se acotaran las posibilidades de encontrar un gran número de éstas nanoestructuras. Otra causa puede ser que se haya “caído” dentro de una región donde se encontraron nanoplacas muy separadas. Un tercer origen de los resultados puede deberse a una combinación de los anteriores planteamientos.

Se sugiere moverse de región al momento de llevar a cabo una medición para tratar de comprender todas las zonas posibles de alguna muestra y recopilar la respectiva información generada.

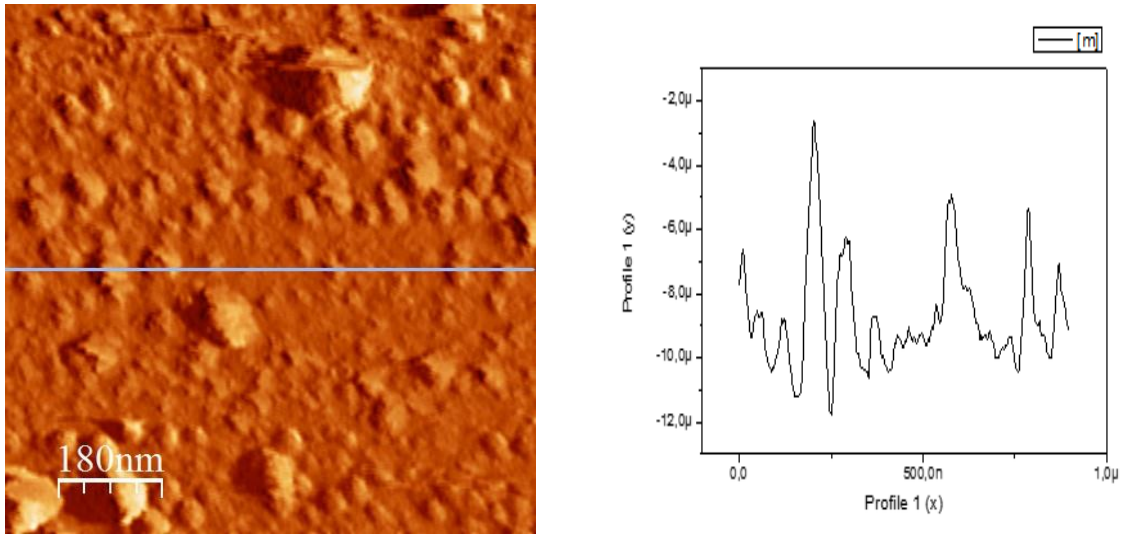
### **A3. Nanopartículas de plata**

Las nanopartículas de plata tienen propiedades ópticas, eléctricas y térmicas únicas, además de que están siendo incorporadas en productos que van desde dispositivos fotovoltaicos a sensores biológicos y químicos. Los ejemplos incluyen tintas conductoras, pastas y cargas que utilizan éstas nanoestructuras por su alta conductividad eléctrica, estabilidad y bajas temperaturas de sinterización (tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para aumentar la resistencia mecánica de la pieza, ya que se ha aumentado el tamaño de grano) a grandes rasgos. Otras aplicaciones incluyen el diagnóstico molecular y los dispositivos fotónicos, que se aprovechan de las nuevas propiedades ópticas de éstos nanomateriales. Una implementación cada vez más común es para recubrimientos antimicrobianos, en textiles, vendajes para heridas y dispositivos biomédicos [110].

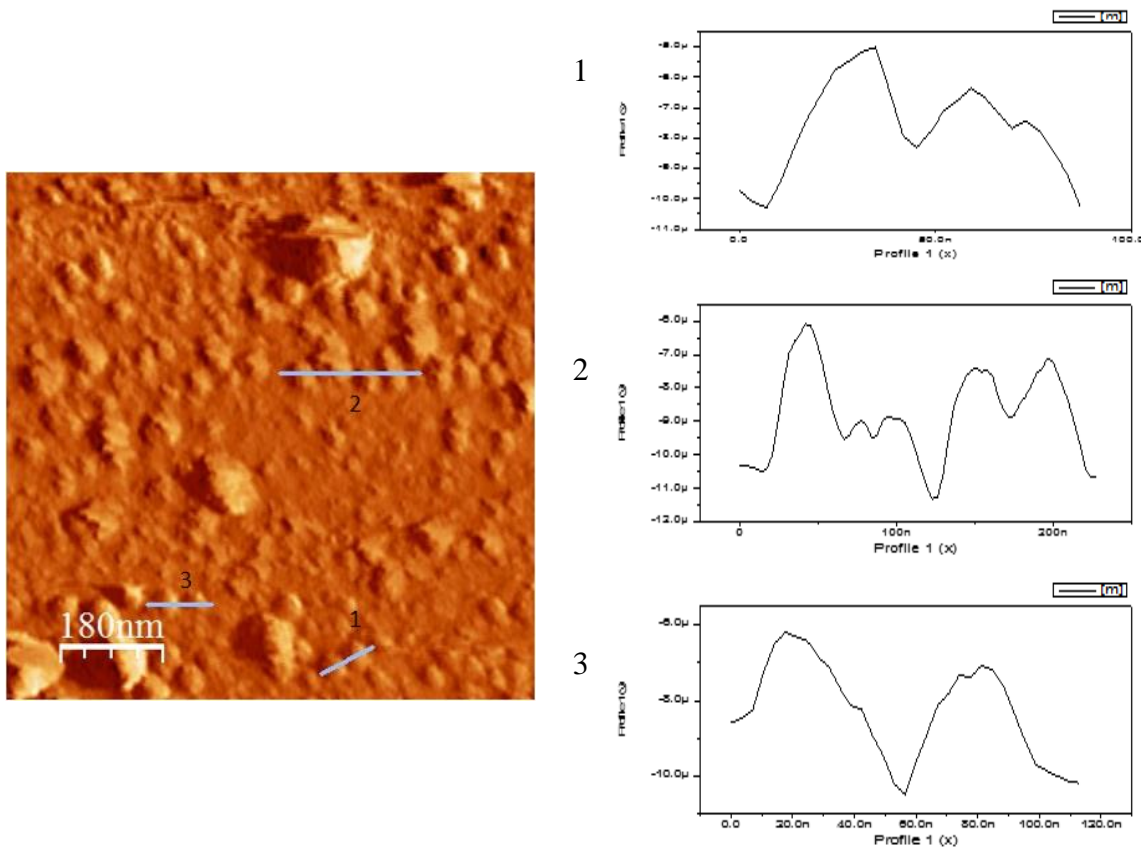
Las nanoestructuras estudiadas fueron evaporadas sobre un sustrato de vidrio sodocálcico por un método conocido como *deposición física de vapor por haz de electrones para nanopartículas de plata*. El sustrato fue sometido a un proceso de limpieza primordialmente con alcohol isopropílico y metanol además de agua desionizada.

Las figuras A1.10 y A1.11 muestran las imágenes logradas con un procesamiento de imágenes sólo con Microscopia AFM, en conjunto con sus propios perfiles.

Cabe señalar que las gráficas fueron hechas con el software Origin.



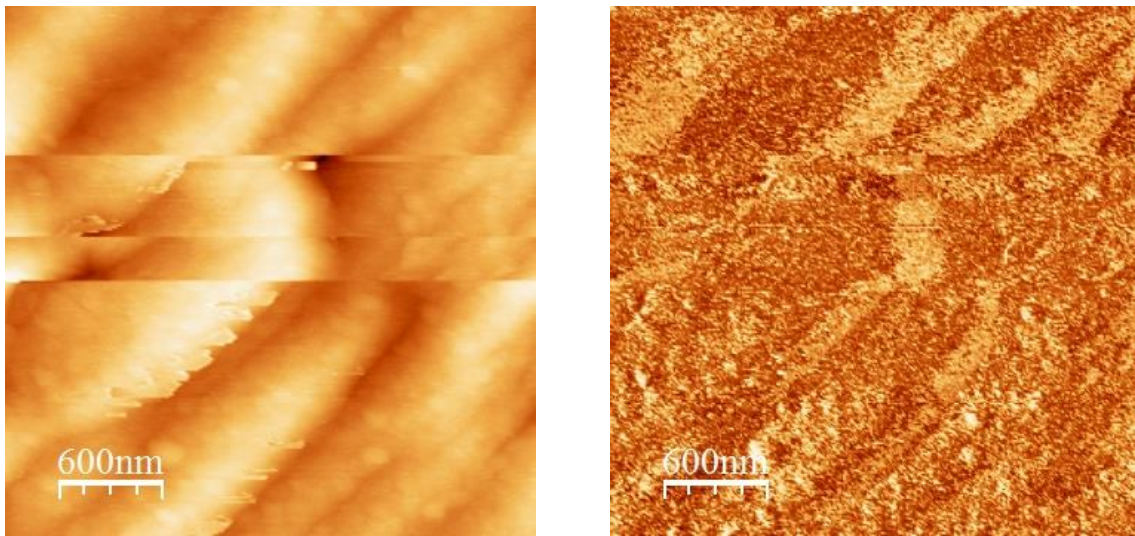
**Figura A1.10.** Muestra Nanopartículas de plata sobre vidrio con zoom, escala 180 nm. AFM (izq.). Perfil (der.) [4].



**Figura A1.11.** Muestra Nanopartículas de plata sobre vidrio con zoom, escala 180 nm. AFM (izq.). Perfiles en las diferentes zonas marcadas (der.) [4].

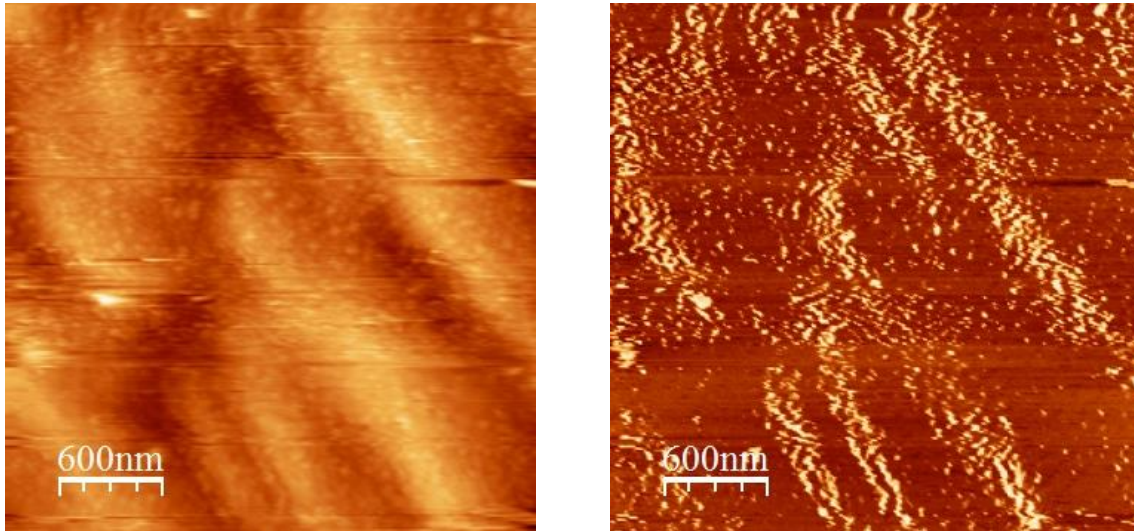
El tamaño de las partículas se encuentra aproximadamente entre 105 nm y 115 nm, magnitud que estaba por encima del valor esperado, por lo tanto se decidió volver a realizar el proceso de evaporación con características distintas esperando una reducción en las dimensiones de las nanopartículas.

Así mismo, también se hicieron mediciones con Microscopia NSOM en modo Colección, para una muestra hecha bajo el mismo método de deposición pero ahora es sobre un sustrato de grafeno, éste está formado por capas de distintos materiales como sigue (del fondo hacia arriba): Silicio – Carburo de Silicio – Grafeno – Nanopartículas de Plata. Las imágenes y perfiles resultados son presentados en las figuras A1.12 y A1.13, y A1.14, respectivamente.

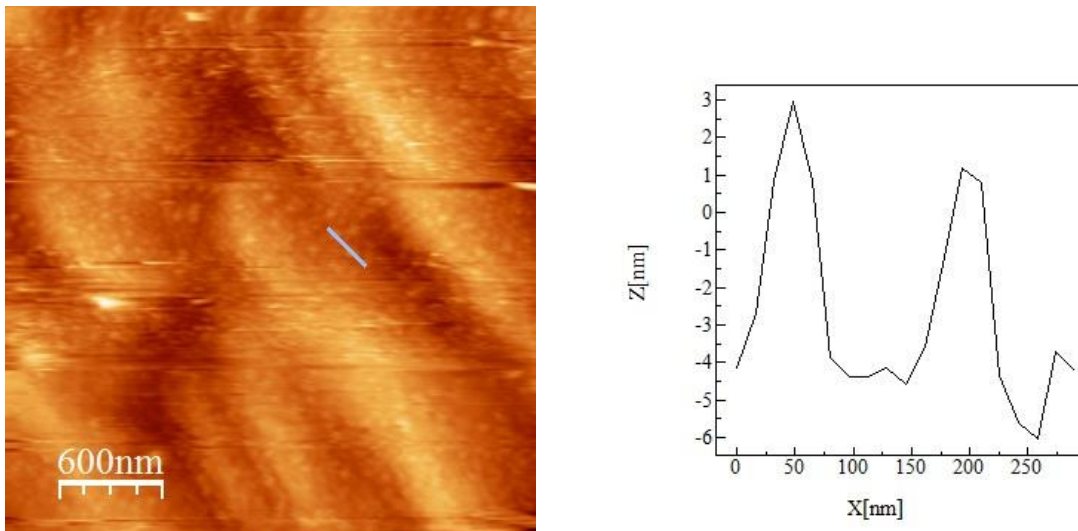


**Figura A1.12.** Muestra Nanopartículas de plata sobre grafeno con escala 600 nm y ventana 3.0  $\mu\text{m}$  x 3.0  $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). NSOM (der.) [4].





**Figura A1.13.** *Muestra Nanopartículas de plata sobre grafeno con escala 600 nm y ventana 3.0  $\mu\text{m}$  x 3.0  $\mu\text{m}$ . AFM (izq.). NSOM (der.) [4].*



**Figura A1.14.** *Perfil AFM de muestra Nanopartículas de plata sobre grafeno, Fig. A1.14 [4].*

En el perfil extraído del escaneo del AFM de alta resolución y presentado en la Fig. A1.14 se muestra la medición de dos nanopartículas logrando observar que su ancho se encuentra entre 40 nm y 50 nm.

Las anteriores imágenes y otras más, como las de nanopartículas de plata depositadas sobre un sustrato semiconductor de GaAs: Cr (100) semiaislante con capas (de abajo hacia arriba) GaAs: Cr – Óxido nativo – Nanopartículas de Plata, forman parte de un conjunto de muestras pertenecientes al trabajo de una persona que está llevando a cabo el

grado de Doctorado dentro del Instituto, con ellas se ha ayudado a tener una mejor comprensión de cómo es que se forman las nanopartículas sobre los variados sustratos y así, en posteriores evaporaciones y crecimientos de éstas, sean modificados parámetros específicos y los resultados deseados mejoren.

Además de las tres muestras preliminares se realizaron escaneos y mediciones de otras más como las citadas a continuación.

- Grafeno Pirolíticamente Altamente Orientado (HOPG, por sus siglas en inglés).
- Secciones de una celda solar compuestas de Silicio Policristalino y Cristalino.
- Muestra con Vanadio.
- Nanoporos de Alúmina.
- Muestras de *InP:Si* e *InP:Fe*, Fosforo de Indio dopado con Silicio (con un dopaje muy alto, anormal) y Fosforo de Indio dopado con Hierro (con proceso de dopaje habitual), respectivamente.



<sup>A</sup> Una onda esférica que lleva una energía finita asume que en el origen hay una densidad infinita de energía, lo cual no es físicamente posible.

## Anexo B

### Ecuaciones en relación a la Microscopia Óptica de Campo Cercano

#### B1. Ecuación de Helmholtz-Kirchhoff

Debido a la ambigüedad de la existencia de una fuente puntual ideal para una onda esférica <sup>A</sup> vale la pena partir de una superficie cerrada  $S$  en el espacio libre. La onda que llega al punto  $P_1$  se asume que pertenece a una onda esférica que idealmente tiene su origen en el punto  $P_0$  (Fig. B1.1). La amplitud de ésta función de Green está dada por la Ec. (B1.1).

$$G(P_1) = \frac{\exp[i.\mathbf{k}.\mathbf{r}_{01}]}{r_{01}}, \quad (\text{B1.1})$$

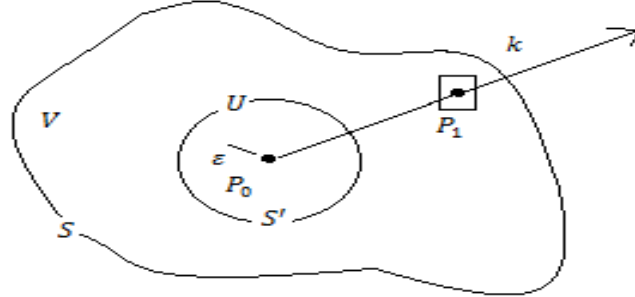
donde el vector de onda  $\mathbf{k}$  es dirigido a través de  $\mathbf{r}_{01}$ .

Ahora, para evitar la integración del origen  $P_0$  es la formulación de Green, el volumen  $V$  de interés será limitado encerrando la superficie  $S$  y con una pequeña esfera  $S'$  se rodea a  $P_0$  a una distancia  $\varepsilon$  la cual es despreciable pero finita. La onda de propagación debe de obedecer la Ec. de propagación de Helmholtz:

$$\Delta G + k^2 \cdot G = 0, \quad (\text{B1.2})$$

así como a la onda total de propagación  $U$  que llega a  $P_1$ :

$$\Delta U + k^2 \cdot G = 0. \quad (\text{B1.3})$$



**Figura B1.1.** Esquema de propagación de onda [4,18].

La cuestión ahora es cómo determinar cuál podría ser la amplitud de la onda  $U(P_0)$  que ha contribuido a la onda  $U(P_1)$  en la superficie  $S$ . La respuesta está dada a través de la relación de Green (ver sección B2 de éste anexo):

$$\iiint_V [G \cdot \Delta U - U \cdot \Delta G] \cdot d\sigma = \iint_{S+S'} [G \cdot \mathbf{grad} U - U \cdot \mathbf{grad} G] \cdot d\sigma, \quad (\text{B1.4})$$

y por la integración de las Ec. (B1.2) y (B1.3) sobre las superficies  $S$  y  $S'$ , lo cual corresponde al mismo flujo:

$$\iiint_V [G \cdot \Delta U - U \cdot \Delta G] \cdot d\sigma = -k^2 \cdot U \cdot G + k^2 \cdot U \cdot G \equiv 0. \quad (\text{B1.5})$$

Ahora teniendo en cuenta la orientación inversa de  $d\sigma$  con respecto de  $S$  y  $S'$ :

$$\begin{aligned} \gamma = \iint_S \left\{ \frac{\exp[ik\varepsilon]}{\varepsilon} \cdot \mathbf{grad}_{P_0} U + U(P_0) \cdot \left( i \cdot k - \frac{1}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\exp[ik\varepsilon]}{\varepsilon} \cdot \frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01}} \right\} \cdot d\sigma = \\ - \iint_{S'} \{-\}, \end{aligned} \quad (\text{B1.6})$$

siendo la cantidad  $\{-\}$  constante sobre  $S'$  sigue que  $\iint_{S'} \{-\} = 4\pi \cdot \varepsilon^2$  y con  $\varepsilon \rightarrow 0$ :

$$\gamma = -4\pi \cdot \varepsilon^2.$$

$$\left[ \frac{(1+i.k.\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \mathbf{grad}_{P_0} U + \left( i.k - \frac{1}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot (1 + i.k.\varepsilon) \cdot U(P_0) \right] \quad (\text{B1.7})$$

$$\gamma = 4\pi U(P_0).$$

Entonces, regresando a la Ec. (B1.3) se obtiene la Ec. de Helmholtz-Kirchhoff:

$$\iint_S \left\{ \frac{\exp[i.\mathbf{k}.\mathbf{r}_{01}]}{r_{01}} \cdot \mathbf{grad} U(P) + U(P) \cdot \mathbf{grad} \left( \frac{\exp[i.\mathbf{k}.\mathbf{r}_{01}]}{r_{01}} \right) \right\} \cdot d\sigma =$$

$$4\pi \cdot U(P_0). \quad (\text{B1.8})$$

Ésta ecuación puede ser significativamente simplificada usando la aproximación

fundamental de Helmholtz-Kirchhoff:  $k = \frac{2\pi}{\lambda} \gg \frac{1}{r_{01}}$  llevando a  $r_{01} \gg \lambda$ ,

$$\iint_S \left[ \frac{\exp[i.\mathbf{k}.\mathbf{r}_{01}]}{r_{01}} \right] \cdot \left[ \mathbf{grad} U(P) - i.k.U(P) \cdot \frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01}} \right] \cdot d\sigma = 4\pi \cdot U(P_0), \quad (\text{B1.9})$$

la cual es llamada la Ec. Helmholtz-Kirchhoff de las ondas de luz.

## B2. Fórmula de Green

Asumiendo una superficie cerrada  $\Sigma$  limitando el volumen  $V$  en un espacio tridimensional  $(x, y, z)$  donde hay un vector de campo  $\mathbf{V}(x, y, z)$ , entonces la fórmula clásica de Green-Ostrogradski (GO) dice:

$$\iiint_V \text{div } \mathbf{V} \cdot d\sigma = \iint_{\Sigma} \mathbf{V} \cdot d\sigma \quad \text{o} \quad \iiint_V \Delta f \cdot dv = \iint_{\Sigma} \mathbf{grad} f \cdot d\sigma. \quad (\text{B2.1})$$

Estableciendo ahora que  $\mathbf{V} = p(x, y, z) \cdot \mathbf{grad}(q(x, y, z))$ , donde  $p$  y  $q$  son funciones escalares, sigue que:

$$(\text{div } \mathbf{V})_x = \frac{\partial}{\partial x} [p \cdot \mathbf{grad} q] = \frac{\partial p}{\partial x} \cdot (\mathbf{grad} q)_x + p \cdot (\mathbf{grad} q)_x, \quad (\text{B2.2})$$

y de forma similar para las direcciones  $y$  y  $z$ . Conjuntando éstas ecuaciones resulta:

$$\delta iv[p. \mathbf{grad}q] = \mathbf{grad}p - \mathbf{grad}q + p. \delta iv(\mathbf{grad}q), \quad (\text{B2.3})$$

$$\delta iv[p. \mathbf{grad}q] = \mathbf{grad}p. \mathbf{grad}q + p. \Delta q.$$

Mandando ahora éste resultado dentro de la relación GO, (B2.1), da:

$$\iiint_V (p. \Delta q + \mathbf{grad}p. \mathbf{grad}q). dv = \iint_{\Sigma} p. \mathbf{grad}q. d\sigma. \quad (\text{B2.4})$$

Ésta formulación simétrica también puede obtenerse con la permutación de  $p$  y  $q$ . Por lo tanto, después de la sustracción de las dos relaciones se encuentra:

$$\iiint_V (p. \Delta q - q. \Delta p). dv = \iint_{\Sigma} (p. \mathbf{grad}q - q. \mathbf{grad}p). d\sigma. \quad (\text{B2.5})$$

### **B3. Simetría Radial en sistemas ópticos**

Muchos sistemas ópticos clásicos usan lentes o espejos, los cuales son dispositivos axialmente simétricos. Para simplificar el desarrollo matemático que describe la implementación de los anteriores componentes es útil transformar las coordenadas cartesianas a polares [17,18].

Sea  $g(x, y)$  una imagen de campo separable en dos funciones independientes:  $g(x, y) = g_x(x)g_y(y)$ . De aquí se puede deducir que la transformada de Fourier también es separable ya que las mismas propiedades de simetría se encuentran presentes bajo una transformación lineal:

$$\mathcal{F}\{g(x, y)\} = \mathcal{F}\{g_x(x)\}. \mathcal{F}\{g_y(x)\} = G(u, v) = G_u(u). G_v(v). \quad (\text{B2.6})$$

Asumiendo ahora que las coordenadas polares se usan para describir a  $g$ :  $g_o(r, \theta)$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{g_o(r, \theta)\} &= G_o(\rho, \phi) \\ &= \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} r \cdot g_o(r, \theta) \cdot \exp - 2\pi i(\rho \cdot r \cdot \cos(\theta - \phi)) d\theta \cdot dr, \end{aligned} \quad (\text{B2.7})$$

entonces si la imagen es axialmente simétrica:  $g_o(r, \theta) = g_r(r)$

$$\begin{aligned} &G_o(\rho, \phi) \quad (\text{B2.8}) \\ &= \int_0^{+\infty} r \cdot g_r(r) \cdot dr \left[ \int_0^{2\pi} \exp - 2\pi i\{\rho \cdot r \cdot \cos(\theta - \phi)\} \right] \cdot d\theta \cdot dr. \end{aligned}$$

De la definición de las funciones de Bessel de primer orden, Ref. [112], el último término dentro de los corchetes en la Ec. (B2.8) se puede identificar como  $2\pi J_0(2\pi \cdot \rho \cdot r)$ , de aquí:

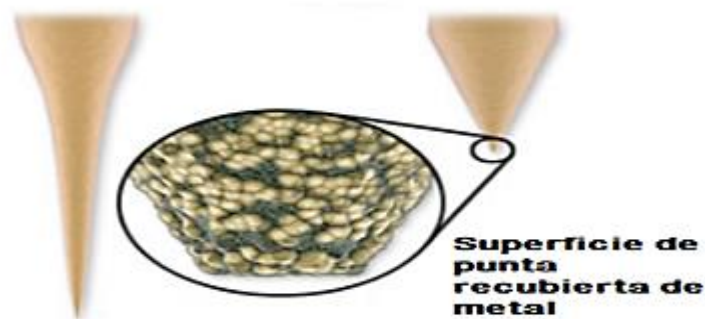
$$G_o(\rho, \phi) = 2\pi \int_0^{\infty} g_r(r) \cdot J_0(2\pi \cdot \rho \cdot r) \cdot r \cdot dr = G_o(\rho) = \mathcal{B}\{g_r(r)\}, \quad (\text{B2.9})$$

$G_o(\rho, \phi)$  es independiente de  $\phi$  debido a que existe una simetría axial de esta en el dominio de frecuencias de Fourier. La Ec. (B2.9) es también denominada como una transformación Hankel (o Fourier-Bessel) [18].

# Anexo C

## Puntas en NSOM

Como se ha venido comentando, la Microscopía Óptica de Campo Cercano es una técnica que puede lograr un rendimiento de resolución espacial más allá del límite de difracción clásico empleando una fuente de luz de sublongitud de onda o un detector situado cerca de una muestra. Dicha fuente de sublongitud de onda consiste usualmente en una apertura en el extremo de una punta cónica que funciona básicamente como una guía de onda. [7]



**Figura C1.1.** Punta de fibra óptica. Estrechada (izq.) y típica o sin estrechar (der.) [7].

La punta ideal es aquella en la que la radiación electromagnética entrante sólo pasa el vértice de la misma. Una fibra óptica monomodo es el tipo de punta más común utilizada para la microscopía NSOM, y puede fabricarse de forma recta o curvada (en ocasiones referida como “doblada”). Las puntas de fibra óptica curvadas se operan normalmente en retroalimentación tapping mode, mientras que las puntas rectas funcionan en retroalimentación shear-force [7].

Hay dos requisitos físicos principales para las puntas de Campo Cercano de alta calidad. La primera es que la punta debe terminar en una apertura bien definida de tamaño de sublongitud de onda. En segundo lugar, su forma debe permitir el acceso a regiones de interés. El concepto original para un Microscopio Óptico de Campo Cercano, propuesto por E. Syngé, consistía en una apertura de sublongitud de onda en una pantalla de conducción que se exploraría sobre un objeto extremadamente plano [7].

En la práctica, si los ejemplares se eligieron o modificaron para tener superficies planas, se podrían fabricar aperturas apropiadas en materiales adecuados usando litografía por haz de electrones. Desafortunadamente, la mayoría de las muestras que son objeto de investigación microscópica no tienen superficies perfectamente planas. Por lo tanto, la mayoría de las puntas fabricadas para el empleo en técnicas NSOM son macroscópicamente llevadas a una geometría cónica con una apertura de sublongitud de onda, lo que permite que la apertura se escanee en estrecha proximidad a la muestra caracterizando la altura variante. La Fig. C1.1 ilustra puntas de fibra óptica con regiones cónicas creadas por estiramiento y por técnicas de ataque químico. Los protocolos de fabricación de puntas aplicados en la actualidad pueden producir geometría cónica dramáticamente diferente, características superficiales y propiedades ópticas bien definidas [7].

## **C1. Fabricación de la punta de fibra óptica**

Las puntas NSOM han sido fabricadas a partir de una gran variedad de materiales, incluyendo cristales cortados, puntas con cantiléver de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM convencional), estructuras semiconductoras, pipetas de vidrio y fibras ópticas cónicas. Después de la creación de la punta cónica, los lados de la punta son recubiertos con una película metálica opaca (usualmente de aluminio, actualmente cromo, oro o ambos) para evitar la pérdida de luz en regiones de la guía de onda distintas a la apertura. El vértice de la punta misma se deja sin recubrir y esta región transparente define la apertura. Algunas de las primeras guías de luz macroscópicas se fabricaron estrechando micropipetas de vidrio calentado, pero ahora la mayoría de las puntas se crean a partir de fibras ópticas monomodo [7].

En comparación con las pipetas de vidrio con recubrimiento metálico, las fibras ópticas monomodo tienen una eficiencia de colección y transmisión superior a 1,000 veces. Las fibras monomodo entregan la máxima cantidad de luz al vértice de la punta (donde se encuentra la apertura) en comparación con las fibras ópticas multimodo [7].

Las limitaciones físicas restringen el diámetro mínimo de la apertura que se puede crear usando técnicas actuales. Las dos restricciones principales sobre el tamaño de la apertura incluyen:

- Los revestimientos de película de metal aplicados a las puntas tienen una profundidad finita (el espesor mínimo requerido para producir opacidad), lo que limita su tamaño mínimo; sin embargo pueden ser recubiertas con espesor suficiente para evitar la penetración de luz a través de sus paredes.
- El recubrimiento metálico usado en las puntas se produce generalmente por evaporación térmica y exhibe una estructura de granulado.
- El tamaño del grano delimita el acercamiento de la punta a la muestra, y puede afectar la simetría de la apertura misma. El modelo matemático de los factores implicados en la producción de puntas metalizadas ha estimado que el diámetro mínimo para una apertura es de aproximadamente 10 nm (para luz con  $\lambda = 514$  nm) [7].

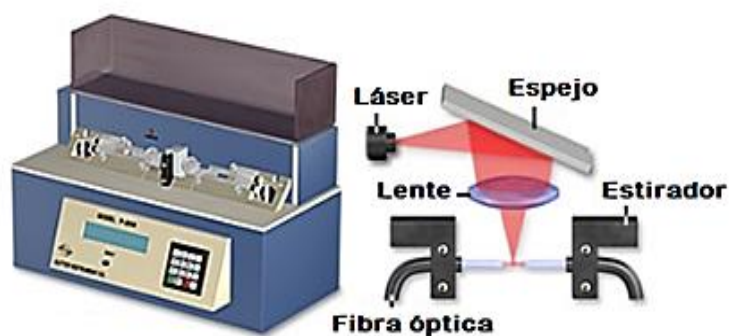
La primera etapa en la fabricación de puntas para NSOM es la reducción gradual de la fibra monomodo hasta una punta fina. Hay una variedad de técnicas que han demostrado ser útiles para el afinamiento de la fibra, pero ésta tarea se realiza más comúnmente por calentamiento y estiramiento o por grabado químico, y en algunos casos ambos métodos se combinan para crear las características de conicidad deseadas [7].

### **C1.1. Método de tracción o estiramiento**

Una técnica popular para producir fibras ópticas cónicas yace en el calentamiento y estirado, cuidadosamente controlados, de una fibra óptica monomodo hasta el punto de ruptura. Esto se logra, por ejemplo, con la mayor fiabilidad mediante la utilización de un estirador de micropipeta comercial (como se ilustra en la Fig. C1.2) [7].



Estos dispositivos se usan comúnmente para crear pipetas cónicas para usos biológicos, y funcionan calentando localmente el vidrio (con un láser o espirales de alambre calientes) a una temperatura de aproximadamente 1600 °C y luego aplicando una fuerza de tensión reproducible a la fibra. La fibra se rompe en el punto de calentamiento, creando dos fibras afiladas que tienen puntos muy finos en el punto de la ruptura. Una vez optimizados los parámetros de calentamiento y estiramiento, se puede producir el diámetro de conicidad y punta deseado con alta reproducibilidad, lo que es una ventaja importante de ésta técnica de estiramiento de pipeta [7].



**Figura C1.2.** Estirador de micropipetas basado en láser con componentes internos [7].

Aunque las puntas pueden ser producidas de manera confiable tirando de las micropipetas, una desventaja de la técnica es que el afinamiento suele ser mucho más largo que en las puntas producidas por otros métodos (Fig. C1.1 izq.).

Las puntas con un afilamiento más largo y más gradual típicamente tienen eficiencias de transmisión más bajas que aquellas con regiones cónicas más cortas, para un diámetro de apertura de punta dado.

Los diámetros de apertura típicos de las puntas NSOM producidas por el método de estiramiento oscilan entre aproximadamente 50 nm – 100 nm [7].

## **C1.2. Método por grabado de menisco**

Un método alternativo de formación de conicidad, que permite un mayor control del ángulo cónico producido sobre la fibra óptica, utiliza un potente agente de decantación tal como el ácido fluorhídrico tamponado, lo que es una mezcla en concentraciones relativamente elevadas de un ácido y su base conjugadas, es decir, sales hidrolíticamente activas [7].

En esta técnica, denominada decapado de menisco (patentado por D. Turner en los 1980s), el agente de ataque se cubre típicamente por una capa protectora de un producto químico hidrófobo tal como tolueno o p-xileno que sirve para formar un menisco a lo largo de la punta de la fibra durante el grabado, así como para evitar la corrosión de la fibra óptica por encima de la región de la punta por el vapor del ataque químico o grabado (ver Fig. C1.5). El grabado se produce en el punto donde el menisco se forma a lo largo de la fibra a medida que se sumerge en capas de fluidos.

Las propiedades de la capa protectora determinan la forma y el ángulo de contacto del menisco formado, y por lo tanto la elección de esta sustancia determina el ángulo cónico que se produce en la punta de la fibra.

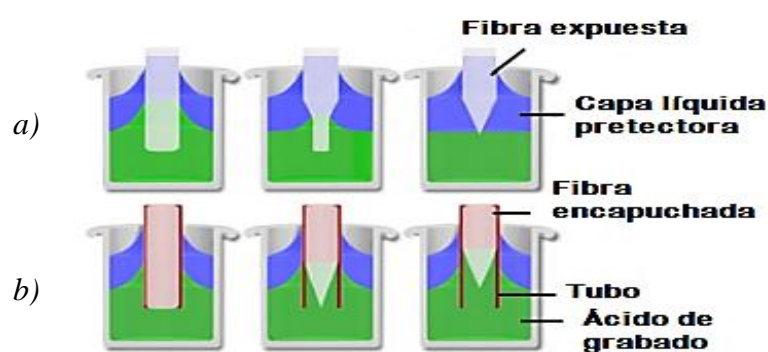
El método de grabado del menisco produce un estrechamiento mucho más corto (aproximadamente un tercio de longitud) en comparación con el método de tracción, como se ilustra en la Fig. C1.3. Ángulos cónicos de hasta  $41^\circ$  y una variedad de nuevas configuraciones de punta se han reportado en estudios usando ésta técnica. Las puntas de ángulo cónico grande proporcionan al menos un orden de magnitud mayor de eficiencia óptica, así como una mejor preservación de las propiedades de polarización, en comparación con las puntas estrechadas [7].

El principal inconveniente de la técnica de grabado de menisco es que la forma de la punta y su calidad superficial son bastante sensibles al entorno de grabado. El movimiento del aire, las fluctuaciones de la temperatura, las vibraciones y la concentración del decapante pueden tener una fuerte influencia sobre la forma y simetría del menisco grabado en la punta, y sobre su rugosidad superficial (observe la superficie de la punta ilustrada en la Fig. C1.4 a)). Si la superficie de la punta es demasiado rugosa o está estropeada por otras imperfecciones, entonces el recubrimiento de metal posteriormente aplicado puede tener agujeros que interfieran con la definición de una apertura de Campo Cercano. Las irregularidades también pueden presentarse debido a degradación térmica del recubrimiento metálico, reduciendo así el umbral de daño de las fibras y reduciendo su vida útil [7].

### C1.3. Método por ataque químico selectivo

Otra variación del ataque químico que supera, en cierta medida, la sensibilidad ambiental del método del menisco se denomina ataque químico selectivo o grabado en tubo. El proceso de grabado selectivo aprovecha las diferentes razones o velocidades de grabado entre el material del núcleo y el revestimiento que rodea la fibra óptica. En lugar de retirar la cubierta (jacket) de polímero de la fibra antes de la corrosión (como se ilustra en la Fig. C1.3 a)), el extremo de la fibra recubierta se sumerge en el agente de ataque, que habitualmente consiste en una solución de ácido fluorhídrico tamponada (Fig. C1.3 b)). Debido a que la envoltura de la fibra es resistente a la degradación por la solución del ataque químico, todo el proceso de grabado tiene lugar dentro del tubo hueco formado por el jacket, ya que la propia fibra se reduce a una geometría cónica [7].

Una ventaja atribuida al grabado por tubo sobre el grabado de menisco convencional es la superficie de vidrio extremadamente lisa y la forma cónica que se produce, probablemente debido al entorno protector dentro del tubo. Las diferencias en la rugosidad superficial de las puntas producidas por el método del menisco, y el método de grabado en tubo pueden observarse en las figuras C1.4 a) y C1.4 b), respectivamente. El proceso de grabado en tubo es aparentemente autolimitado, ya que no se produce más deterioro de la punta si el grabado continúa después de que se completa la formación de la misma [7].

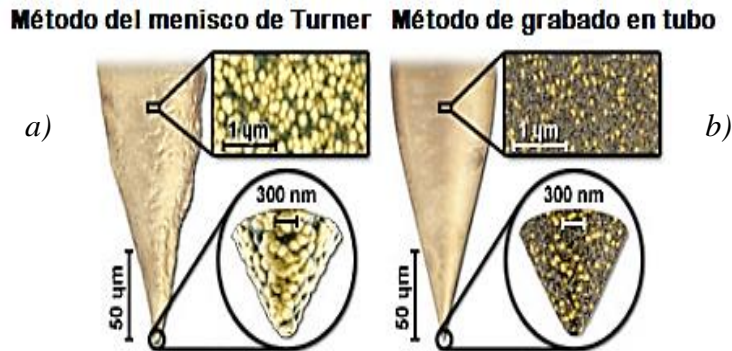


**Figura C1.3.** a) Proceso con remoción de cubierta de fibra antes de grabado químico.

b) Proceso sin retirar la cubierta de fibra [7].

En general, se prefieren las técnicas de grabado químico sobre el método de estrechamiento debido a que las puntas resultantes tienen un ángulo más fino y, en consecuencia, mayores eficiencias de transmisión óptica (hasta tres órdenes de magnitud

más altas). La técnica de grabado selectivo normalmente da como resultado una forma de “lápiz” muy fino, pero múltiples procedimientos de grabado pueden producir múltiples ángulos de conicidad e incrementar las eficiencias de transmisión y colección. Una desventaja significativa de la técnica de grabado químico son los productos químicos muy peligrosos (tales como ácido fluorhídrico) que se requieren para el proceso [7].



**Figura C1.4.** Diferencia en técnicas de grabado para punta en NSOM [7].

## C2. Recubrimientos metálicos en puntas

Las puntas de fibra óptica metalizadas son actualmente el tipo más común de punta para NSOM. La calidad de las imágenes de NSOM se rige en gran medida por la apertura de transmisión de luz definida en la punta por el revestimiento metálico.

A medida que el diámetro de una fibra sin recubrir en la región cónica se reduce más allá del corte hecho en la guía de fibra, la luz escapa desde los costados de la punta, comprometiendo las características de una apertura bien definida. Por lo tanto, un parámetro crítico en la mayoría de los procedimientos de fabricación de puntas de NSOM es la aplicación de un recubrimiento de metal opaco para reducir la pérdida de luz a través de la región afilada de la fibra así como para confinar su emisión a la apertura deseada. Para la región visible del espectro electromagnético, el aluminio tiene la menor penetración de radiación electromagnética (skin depth) y por lo tanto, en teoría, debería permitir el espesor mínimo efectivo del revestimiento en los lados de la punta [7].



**Figura C1.5.** Punta de AFM convencional modificada [7].

En la práctica, el rendimiento de los recubrimientos de aluminio depositado se ve comprometido por la tendencia del metal a formar granos, y se requieren revestimientos más gruesos (que se prevén a partir del skin depth) para evitar fugas de luz. Para compensar la fuga resultante de granularidad, se aplica usualmente un espesor de recubrimiento de 50 nm – 100 nm alrededor de la región cónica de la punta. La textura del revestimiento de aluminio producido por evaporación al vacío está representada en la ampliación de la punta, a la derecha, de la Fig. C1.1. Otros metales, incluyendo plata, cromo, oro y platino en combinación con carbono, también se han utilizado con éxito como materiales de revestimiento de punta, aunque el aluminio es el más común [7].

### **C2.1. Método recubrimiento por evaporación al vacío**

El recubrimiento de las puntas de NSOM se realiza normalmente por evaporación al vacío. Aunque las técnicas de pulverización catódica (deposición de metal sobre una superficie usando iones rápidos para expulsar partículas de la misma desde un objetivo) tienen ventajas en muchas aplicaciones, ciertas características del proceso de evaporación lo hacen generalmente preferible para la deposición de aluminio en las puntas. La direccionalidad de la deposición durante la evaporación térmica (en contraste con la dispersión en múltiples ángulos que es característica de la pulverización catódica) es ventajosa debido a que la deposición en línea permite que la región de la apertura de la punta se proteja fácilmente del vapor metálico. Esto se logra simplemente orientando la punta de modo que se aleje de la fuente de evaporación y se haga girar de tal manera que los lados queden uniformemente recubiertos, mientras que la región de la apertura permanezca sin recubrir (ver Fig. C1.6).

La técnica de blindar el vértice de la punta del metal de evaporación con el fin de producir una apertura para el paso de la luz de Campo Cercano se aplicó primero a las micropipetas estrechadas y posteriormente se adaptó a las puntas de fibra óptica [7].



**Figura C1.6.** *Recubrimiento de punta en vacío* [7].

Una ventaja adicional de la técnica de evaporación sobre las de pulverización catódica para la deposición de aluminio es la velocidad mucho más alta, lo que minimiza la formación de óxidos sobre la superficie metálica. Los óxidos de aluminio se forman muy rápidamente en las superficies recién depositadas y afectan adversamente la suavidad y la reflectividad de la superficie, siendo ambos parámetros críticos en el rendimiento de las puntas de Campo Cercano. Los pasos que se toman habitualmente dentro de los procesos propios para reducir el tamaño de grano en películas evaporadas son beneficiosos para mejorar la suavidad y la reflectividad de los recubrimientos de la punta. Estos incluyen el aumento de la velocidad de revestimiento, la reducción de la presión de la cámara de vacío total y la reducción de las presiones parciales de agua, oxígeno e hidrocarburos en la cámara [7].

## **C2.2. Método recubrimiento con plasmas**

La pulverización de metal, utilizando una descarga de plasma, es una alternativa a la evaporación térmica para recubrir los lados de las puntas de NSOM. La deposición de metal por pulverización de plasma es un proceso multidireccional, y se emplea comúnmente en muchas aplicaciones que se benefician de su característica de deposición uniforme sobre superficies irregulares. Como consecuencia de este comportamiento, la pulverización por plasma de puntas NSOM da como resultado que estas estén totalmente recubiertas y que se deba crear una apertura en un proceso subsecuente [7].

Una apertura en el metal puede ser producida por contacto lateral entre la punta y una superficie, por ejemplo, explorando la punta sobre una superficie dura con una fuerza grande aplicada (bajo voltaje de retroalimentación).

De ésta manera se han creado aperturas tan pequeñas, tales como 20 nm de diámetro, aunque generalmente la apertura se hace más grande después de varias horas de uso, debido al calentamiento de la punta (resultante de la absorción de fotones) [7].

Aunque el recubrimiento con plasma es un método más sencillo en comparación con el de evaporación para aplicar metal a las puntas, y se acepta generalmente que las películas metálicas pulverizadas son de mayor calidad que las producidas por evaporación, el rendimiento de las puntas resultantes ha sido típicamente mucho más bajo. La reproducibilidad de la apertura es un problema significativo, al igual que la formación de óxido degradante, favorecida por el proceso de pulverización relativamente lento [7].

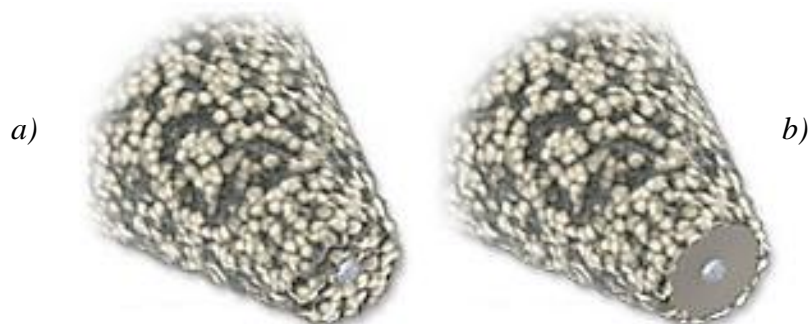
### **C3. Mejoramiento de la sección final de la punta**

A menudo es necesario el mejorar la sección final de la punta con la finalidad de optimizar los resultados, en cuestión de resolución y obtención de información más cercana a la realidad, al momento de obtener imágenes.

#### **C3.1. Método de fresado por haz de iones enfocado**

Recientemente se ha popularizado una técnica de micro-fresado de la apertura de la punta utilizando un haz de iones enfocado (FIB, por sus siglas en inglés), y ofrece una aproximación prometedora para mejorar las características de apertura de las puntas revestidas con metal, de la misma manera que los diversos métodos novedosos de formación de conicidad en una punta se han aplicado para mejorar la geometría total de la punta. Un haz de iones enfocado es capaz de producir o alterar estructuras a escala nanométrica, y permite realizar modificaciones precisas en la geometría de una punta de Campo Cercano. El área de la apertura de una punta revestida de aluminio presenta granos metálicos relativamente grandes que no sólo aumentan significativamente las dimensiones de la propia punta, sino que también pueden alterar la forma y la simetría de la apertura (Fig. C1.7 a)). Al restringir físicamente el acercamiento cercano de la punta a la muestra, los granos limitan la resolución obtenida y la intensidad del fotón, lo cual decrece la razón señal-ruido.

Las imperfecciones en la simetría de la apertura pueden introducir diversas aberraciones ópticas y causar la modificación de las características de polarización de la luz que pasa a través de la punta. El instrumento de haz de iones enfocado puede emplearse para retirar con precisión la punta, produciendo una superficie notablemente lisa y plana, que rodea una apertura altamente simétrica (Fig. C1.7 b)). La eliminación de la estructura de grano grueso en la punta permite situarla en una proximidad mucho más cercana a la superficie de la muestra. Se ha observado un rendimiento drásticamente mejorado utilizando puntas modificadas con FIB, en comparación con versiones no modificadas, que muestran un incremento de intensidad de un orden de magnitud. Adicionalmente, se han medido incrementos en las relaciones de extinción de polarización, que típicamente varían de 250 a 1 [7].



**Figura C1.7.** Puntas recubiertas por aluminio.

*a) Punta no fresada. b) Punta fresada por método FIB [7].*

Entre los inconvenientes del método FIB se encuentran el alto costo y la disponibilidad limitada del equipo necesario, el tiempo adicional requerido para moler las puntas y la tasa de fallas asociadas con las puntas fabricadas de esta manera. Además, la ausencia de granos de aluminio en la punta fresada tiene un efecto negativo sobre las características de formación de imágenes AFM en NSOM. Estos granos, o tal vez un solo grano en la apertura, actúan generalmente como un artefacto afilado en la interacción entre la muestra y la punta, y determinan la calidad de las imágenes AFM.

En consecuencia, para las aplicaciones en NSOM que requieren la recopilación simultánea de información de alta resolución tanto topográfica como óptica, las puntas con fresado FIB pueden no ser la elección óptima [7].



#### **C4. Factores de limitación en el rendimiento de la punta NSOM**

La eficiencia de rendimiento óptico (y de potencia de salida) de una punta revestida con metal depende en gran medida de los parámetros físicos específicos de la misma punta en particular. La pérdida de luz se produce cuando el diámetro de la punta en la región cónica se reduce por debajo del punto de corte entre las ondas de luz de propagación y las de Campo Cercano (evanescentes). Debido a que una parte de la luz que se pierde se absorbe en el recubrimiento metálico de la punta, la eficiencia máxima de luz está limitada efectivamente por el calentamiento localizado que se produce en la punta misma, debido a la absorción de fotones.

El calentamiento local daña el recubrimiento y en la mayoría de los casos la apertura de la punta, ya sea a través de efectos térmicos directos o como resultado de tensiones causadas por los diferentes coeficientes de dilatación térmica del vidrio y del metal. Tanto los perfiles de temperatura calculados como los medidos experimentalmente muestran que el calentamiento exhibe una fuerte dependencia en el ángulo de conicidad de la punta, aumentando el primero con un ángulo de conicidad en decremento. La menor eficiencia y mayor daño térmico en las puntas de fibra más largas es un factor que limita su uso en aplicaciones de baja señal. En ciertos modos y aplicaciones de NSOM, la cantidad de luz acoplada a la fibra es suficiente para producir un calentamiento localizado significativo, y se han empleado diversos mecanismos para minimizar los problemas asociados. Se ha determinado experimentalmente que la aplicación de un recubrimiento protector (tal como cromo u oro) en la punta antes del recubrimiento de aluminio, o la deposición de capas alternas de titanio y aluminio, proporciona puntas que son más robustas. Esta mezcla de revestimientos evitan la degradación debido tanto al desgaste mecánico como al calentamiento por láser. Se ha demostrado que el umbral de destrucción óptica de puntas revestidas de esta manera aumenta aproximadamente en 400 %, en comparación con las fabricadas convencionalmente revestidas únicamente con aluminio [7].

#### **C5. Límite final en la resolución de NSOM**

El límite de resolución en NSOM se rige por cuatro parámetros:

- Skin depth del recubrimiento metálico.
- El tamaño de grano del revestimiento metálico.

- Diámetro de la apertura de la punta.
- Ruido inherente en la señal óptica y electrónica.

El skin depth de una capa de recubrimiento está determinado por la penetración finita de las ondas ópticas en el metal, que es típicamente unos pocos nanómetros. El tamaño de grano del revestimiento de la punta determina que tan cerca la punta puede acercarse a la muestra, y también es un factor importante el tamaño de los espacios entre los granos, ya que a través de esos espacios es por donde pueden producirse fugas de luz. El número de fotones transmitidos varía en relación con la cuarta potencia del diámetro de la apertura de la punta NSOM. Todos los parámetros de resolución listados anteriormente desempeñan un papel en la determinación de la relación señal-ruido en la formación de imágenes. Cuanto menor sea la apertura de la punta, menor será la transmisión de luz a través de la punta. Además, la reducción de la transmisión a través de la región cónica de la punta lleva a que la apertura limite la salida de potencia a través de la punta. Esta pérdida de potencia reduce la relación señal-ruido y es el factor restrictivo en la realización de la resolución final en muchas aplicaciones de Campo Cercano. Los cálculos publicados de potencia dentro de la región estrechada de una punta con geometría típica, en función de la distancia desde la apertura, indican una reducción en la transmisión de casi nueve órdenes de magnitud a medida que el diámetro de la fibra disminuye de 100 nm a 20 nm. La ineficiencia de las puntas es el resultado de la transición de las ondas de propagación a las ondas evanescentes a medida que disminuye el diámetro de la región cónica y la luz se refleje de nuevo en la fibra desde la región cónica o sea absorbida por el revestimiento metálico de la punta. La pérdida de luz da como resultado una señal más pequeña, y por lo tanto, una relación señal-ruido más baja [7].

En la actualidad, las propiedades ópticas y mecánicas de las puntas a base de fibras siguen siendo bastante deficientes y el factor limitante de rendimiento para muchas aplicaciones de NSOM. Varios investigadores han sugerido que con un mayor desarrollo y utilización de técnicas de fresado FIB, puede ser posible fabricar estructuras de puntas que funcionen como guías de ondas para eliminar el modo de corte. Esto aún no se ha demostrado prácticamente, aunque una amplia gama de aplicaciones de NSOM se beneficiaría de una mayor eficiencia de transmisión y de la salida de las puntas de fibra óptica.

Aunque muchas empresas producen comercialmente puntas NSOM, los procesos de fabricación actuales no son adecuados para la producción a gran escala.

Cada una de ellas debe ser inspeccionada individualmente debido a la presencia de minúsculos agujeros, o pinholes, y otros defectos. Por lo tanto, las puntas de NSOM basadas en fibra óptica siguen siendo relativamente caras y el costo es probable que permanezca alto hasta que se desarrollen técnicas más eficientes de fabricación [7].

## Referencias

- [1] BONELL D. (Ed.). *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications, 2nd Ed.*, Wiley-VCH. 2001.
- [2] WENJIE M. Professor Zhong L. Wang's Nano Research Group. *Fundamental Theory of Atomic Microscopy* [en línea]. [Fecha de consulta: 11 enero 2017]. Disponible en: <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html>.
- [3] WILSON R. A. & BULLEN H. A. *Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM), Basic Theory, Atomic Force Microscopy (AFM)* [en línea]. Actualizada: 14 julio 2006. [Fecha de consulta: 11 enero 2017]. Disponible en: [http://asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPMModule\\_BasicTheoryAFM.pdf](http://asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPMModule_BasicTheoryAFM.pdf)
- [4] Acervo propio.
- [5] NANONICS Imaging Ltd. *AFM probes* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 13 enero 2017]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/our-products/afm-probes-new>
- [6] CUMMINGS J. R., FELLERS T. J. & DAVIDSON M. W. Olympus America. Microscopy Resource Center. *Near Field Techniques & Introduction* [en línea]. Actualizada: 2012. [Fecha de consulta: 16 enero 2017]. Disponible en: <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/nearfield/nearfieldintro.html>
- [7] CUMMINGS J. R., FELLERS T. J. & DAVIDSON M. W. Olympus America. Microscopy Resource Center. *NSOM probes* [en línea]. Actualizada: 2012. [Fecha de consulta: 18 enero 2017]. Disponible en: <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/nearfield/nearfieldprobes.html>
- [8] WIKIPEDIA. *Near and far field* [en línea]. Actualizada: 28 noviembre 2016. [Fecha de consulta: 02 febrero 2017]. Disponible en: [https://en.wikipedia.org/wiki/Near\\_and\\_far\\_field](https://en.wikipedia.org/wiki/Near_and_far_field)
- [9] UNIVERSIDAD DE GRANADA, España. Técnicas experimentales II. Óptica. *Sesión No.8: Redes de difracción. Analizador de penumbra* [en línea]. [Fecha de consulta: 02 febrero 2017]. Disponible en: [http://www.ugr.es/~laboptic/sesion\\_8\\_red\\_penum.pdf](http://www.ugr.es/~laboptic/sesion_8_red_penum.pdf)

- [10] CIO, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Grupo de nanofotónica. *Nanofotónica* [en línea]. Actualizada: 2016. [Fecha de consulta: 07 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.cio.mx/nanofotonica.php>
- [11] WIKIPEDIA. *Nanophotonics. Principles. Near-field optics* [en línea]. Actualizada: 15 febrero 2017. [Fecha de consulta: 15 febrero 2017]. Disponible en: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanophotonics>
- [12] LIU L. Micro and Nanotechnology Lab. Department of Electrical & Computer Engineering. University of Illinois. *Introduction to Nanophotonics* [en línea]. Actualizada: 12 agosto 2010. [Fecha de consulta: 07 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.slideshare.net/ajayrampelli/introduction-to-nanophotonics>
- [13] EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH. Departement Informationstechnologie und Elektrotechnik. Research. Photonics Laboratory. *Near-Field Optics* [en línea]. Actualizada: 21 noviembre 2014. [Fecha de consulta: 08 febrero 2017]. Disponible en: <https://www.photonics.ethz.ch/en/general-information/research/near-field-optics.html>
- [14] ABRAMOWITZ M. & DAVIDSON M. W. Olympus America. Microscopy Resource Center. *Diffraction of Light* [en línea]. Actualizada: 2012. [Fecha de consulta: 08 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/diffraction.html>
- [15] STOKES H. T. Brigham Young University, Department of physics and astronomy. *Resolving Power of the Eye* [en línea]. [Fecha de consulta: 09 febrero 2017]. Disponible en: [http://stokes.byu.edu/teaching\\_resources/resolve.html](http://stokes.byu.edu/teaching_resources/resolve.html)
- [16] BORN M. & WOLF E. *Principles of Optics, 6th edition, Pergamon Press.* 1987.
- [17] GOODMAN J.W. *Introduction to Fourier Optics, McGraw-Hill.* 1968.
- [18] FILLARD J.P. University of Montpellier, France. *Near Field Optics and Nanoscopy.* World Scientific Publication Co. 1996.
- [19] ROBERTS A. *Small-hole coupling of radiation into a near-field probe.* Jour. Appl. Phys. 70, 8, 4045. 1991.
- [20] BETZIG E., HARAOTUNIAN A., LEWIS A., ISAACSON M. & KRATSCHEMER E. *Near Field Scanning Optical Microscopy (NSOM): Development and Biophysical Applications.* Appl. Opt. 25, 12, 1890. 1986.
- [21] BETHE H. A. *Theory of Diffraction by Small Holes.* Phys. Rev. 66, 163. 1944.
- [22] BOUWKAMP C.J. *Diffraction Theory.* Rep. Prog. Phys. IOP Science. 17, 35. 1954.

- [23] CHENG Y.Y. & WYANT J.C. *Two-wavelength phase shifting interferometry*. Appl. Opt. 23, 24, 4539. 1984.
- [24] BOUWKAMP C.J. *On the Diffraction of Electromagnetic Waves by Small Circular Disks and Holes*. Philips Res. Rep. 5, 6, 401. 1950.
- [25] ASH E.A. & NICHOLS G. *Super-resolution Aperture Scanning Microscope*. Nature. 237, 510. 1972.
- [26] RAYLEIGH, LORD. Phil. Mag. 8, 261. 1879.
- [27] LEVIATAN Y. *Study of near-zone fields of a small aperture*. Jour. Appl. Phys. 60, 1577. 1986.
- [28] KANG S.J. *Thesis*. Montpellier Univ. 1990.
- [29] POHL D.W. *Advances in optical and electron microscopy*. Acad. Press. 12, 243. 1991.
- [30] DÜRIG U., POHL D.W. & RÖHNER F. *Near-Field optical-scanning microscopy*. Jour. Appl. Phys. 59, 3318. 1986.
- [31] NOVOTNY L., POHL D.W. & HECHT B. *Scanning near-field optical probe with ultrasmall spot size*. Opt. Lett. 20, 9, 970. 1995.
- [32] MASSEY G.A. *Microscopy and pattern generation with scanned evanescent waves*. Appl. Opt. 23, 5, 658. 1984.
- [33] VAN LABEKE D., BARCHIESI D. & BAÏDA F., *Optical characterization of nanosources used in scanning near-field optical microscopy*. Jour. Opt. Soc. Am. A. 12, 4, 1. 1995.
- [34] VIGOUREUX J.M. & COURJON D. *Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg uncertainty principle and the Rayleigh criterion*. Appl. Opt. 31, 16, 3170. 1992.
- [35] VIGOUREUX J.M., DEPASSE F. & GIRARD C. *Superresolution of near-field optical microscopy defined from properties of confined electromagnetic waves*. Appl. Opt. 31, 16, 3036. 1992.
- [36] LEVIATAN Y. *Electromagnetic coupling between two half-space regions separated by two slot-perforated parallel conducting screens*. IEEE Trans. Microwave Theory & Tech. 1, 36, 44. 1988.
- [37] FILLARD J.P., CASTAGNÉ M. & PRIOLEAU C. *Atomic force microscopy silicon tips as photon tunneling sensors: a resonant evanescent coupling experiment*. Appl. Opt. 34, 19, 3737. 1995.

- [38] NANONICS Imaging Ltd. *Collection Mode NSOM* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 24 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/discover-the-unlimited-nsom/collection-mode>
- [39] NANONICS Imaging Ltd. *Reflection Mode NSOM* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 24 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/discover-the-unlimited-nsom/reflection>
- [40] KOLOBOV A. V. & TOMINAGA J. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. Springer Series in Material Science, vol. 239. 2016.
- [41] GOLDEN J., MCMILLAN M., DOWNS R. T., HYSTAD G., GOLDSTEIN I., STEIN H. J., ZIMMERMAN A., SVERJENSKY D. A., ARMSTRONG J. T., HAZEN R. M. *Rhenium variations in molybdenite ( $MoS_2$ ): evidence for progressive subsurface oxidation*. Earth Planet. Sci. Lett. 366, 1. 2013.
- [42] WILSON J., YOFFE A. *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*. Adv. Phys. 18(73), 193. 1969.
- [43] JOENSEN P., FRINDT R., MORRISON S. R. *Single-layer  $MoS_2$* . Mat. Res. Bull. 21(4), 457. 1986.
- [44] FRINDT R. *Single crystals of  $MoS_2$  several molecular layers thick*. J. Appl. Phys. 37(4), 1928. 1966.
- [45] MATTE H. S. S. R., GOMATHI A., MANNA A.K., LATE D. J., DATTA R., PATI S. K., RAO C. N. R.  *$MoS_2$  and  $WS_2$  analogues of graphene*. Angew. Chem. 122(24), 4153. 2010.
- [46] DICKINSON R. G., PAULING L. *The cristal structure of molybdenite*. J. Am. Chem. Soc. 45(6), 1466. 1923.
- [47] AL-HILLI A., EVANS B. *The preparation and properties of transition metal dichalcogenide single crystals*. J. Cryst. Growth 401, 878. 2014.
- [48] SCHÄFER H. *Chemical Transport Reactions* (Academic Press Inc., Cambridge). 1964.
- [49] UBALDINI A., GIANNINI E. *Improved chemical vapor transport growth of transition metal dichalcogenides*. J. Cryst. Growth 401, 878. 2014.
- [50] MIRÓ P., GHORBANI-ASL M., HEINE T. *Two-dimensional materials beyond  $MoS_2$ : Noble-transition-metal dichalcogenides*. Angew. Chem. Int. Ed. 53(11), 3015. 2014.

- [51] ZIBOUCHE N., KUC A., MIRÓ P., HEINE T. *Noble-metal chalcogenide nanotubes*. *Inorganics*. 2(4), 556. 2014.
- [52] HUANG Y., SUTTER E., SADOWSKI J. T., COTLET M., MONTI O. L., RACKE D. A., NEUPANE M. R., WICK-RAMARATNE D., LAKE R. K., PARKINSON B. A. et al. *Tin disulfide an emerging layered metal dichalcogenide semiconductor: materials properties and Device characteristics*. *ACS Nano* 8(10), 10743. 2014.
- [53] OLIVEIRA Jr. M. H., et al. *Synthesis of quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons on SiC surfaces*. *Nano Commun.* 6:7632 doi:10.1038/ncomms8632. 2015.
- [54] YAN H., LOW T., XIA F., AVOURIS P. *Tuneable phonon-induced transparency in bilayer graphene nanoribbons*. *Nano Lett.* 14, 4581-4586. 2014.
- [55] ZHENG M., Northeastern University, Boston, Massachusetts, USA. *Synthesis, Properties and Applications of GaN Nanowires*. *Phys. Diss.* 2013.
- [56] MIYAJIMA T., et al. *GaN-based blue laser diodes*. *Jour. Phys: Condensed Matter*. 13(32), 7099-7114. 2001.
- [57] DIMITROV R., et al. *Two-dimensional electron gases in Ga-face and N-face AlGaIn/GaN heterostructures grown by plasma-induced molecular beam epitaxy and metalorganic chemical vapor deposition on sapphire*. *Jour. Appl. Phys.* 87(7), 3375-3380. 2000
- [58] FAN Z. Y. *Ordered arrays of dual-diameter nanopillars for maximized optical absorption*. *Nano Lett.* 10, 3823. 2010.
- [59] ZETTLER J. K., CORFDIR P., GEELHAAR L., RIECHERT H., BRANDT O., FERNÁNDEZ-GARRIDO S. *Improve control over spontaneously formed GaN nanowires in molecular beam epitaxy using a two-step growth process*. Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Berlin, Germany. 2015.
- [60] OLIVEIRA M H. Jr., SCHUMANN T., RAMSTEINER M., LOPES J. M. J., RIECHERT H. *Influence of the silicon carbide Surface morphology on the epitaxial graphene formation*. *Appl. Phys. Lett.* 99, 111901. 2011.
- [61] NORIMATSU W., KUSUNOKI M. *Formation process of graphene on SiC(0001)*. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*. 42, 691-694. 2010.
- [62] BOROVNIKOV V., ZANGWILL A. *Step-edge instability during epitaxial growth of graphene from SiC(0001)*. *Phys. Rev. B*. 80, 121406(R). 2009.
- [63] TANAKA S., MORITA K., HIBINO H. *Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC(0001) surfaces*. *Phys. Rev. B*. 81, 041406(R). 2010.



- [64] BOLEN M., HARRISON S., BIEDERMANN L., CAPANO M. *Graphene formation mechanisms on 4H – SiC(0001)*. Phys. Rev. B. 80, 115433. 2009.
- [65] MING F., ZANGWILL A. *Model and simulations of epitaxial growth of graphene on non-planar 6H – SiC(0001) surfaces*. J. Phys. D. Appl. Phys. 45, 154007. 2012.
- [66] EMTSEV V. *et al.* *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. Nat. Mater. 8, 203-207. 2009.
- [67] OLIVEIRA M. H. Jr. *et al.* *Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0001) by oxygen intercalation upon annealing in air*. Carbon 52, 83-89. 2013.
- [68] BOM N. M. *et al.* *Synergistic effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments*. Carbon 78, 298-304. 2014.
- [69] LATRAS-MARTÍNEZ L. F., ALMENDAREZ-RODRÍGUEZ J., FLORES-RANGEL G., ULLOA-CASTILLO N., RUIZ-CIGARRILLO O., IBARRA-BECERRA C. A., CASTRO-GARCÍA R., BALDERAS-NAVARRO R., OLIVEIRA M. H. Jr., LOPES J. M. J. *Optical detection of graphene nanoribbons synthesized on stepped SiC surfaces*. 2017. (Sometido a revisión).
- [70] NANONICS MULTIVIEW 2000<sup>TM</sup>. *User Guide For the Hybrid Controller With NWS software*. 5<sup>th</sup> Version. 2013.
- [71] NANONICS IMAGING LTD. *Tutorial* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 14 marzo 2017]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/tutorial>.
- [72] HUCKABAY H. A., ARMENDARIZ K. P., NEWHART W. H., WILDGEN S. M., DUNN R. C. *Near-field Scanning Optical Microscopy for High-Resolution Membrane Studies*. 2013.
- [73] LAKOWICZ J. R., GEDDES C. D. *Topics in Fluorescence Spectroscopy. Vol 8. Radiative Decay Engineering*. MOORE-NICHOLS D. S., DUNN R. C. *Near-field Optical Microscopy: Alternative modes of use for NSOM Probes*. 2005.
- [74] NANONICS IMAGING LTD. *Transmission Mode* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 28 marzo 2017]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/discover-the-unlimited-nsom/transmission-mode>.
- [75] MALYARCHUK V., TOMM J. W., GUNTHER T., LIENAU C. *A novel contrast mechanism of emission mode near-field microscopy applied to diode laser structures*. 2002.

- [76] ŠKARVADA P., TOMÁNEK P., KOKTAVÝ P., DALLAEVA D. *Microscopic optoelectronic defectoscopy of solar cells*. 2013
- [77] WIKIPEDIA. *Avalanche photodiode* [en línea]. Actualizada: 07 noviembre 2016. [Fecha de consulta: 03 abril 2017]. Disponible en: [https://en.wikipedia.org/wiki/Avalanche\\_photodiode](https://en.wikipedia.org/wiki/Avalanche_photodiode)
- [78] BERTNESS K. A., SANFORD N. A., DAVYDOV A. V. *GaN Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy*. IEEE Jour. Of Sel. Top. In Quan. Elect. 174. 2011.
- [79] HORCAS-FERNÁNDEZ R., GÓMEZ-RODRÍGUEZ J. M., COLCHERO J., GÓMEZ-HERRERO J., BARO A. M. *WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for Nanotechnology*. 2007.
- [80] WIKIPEDIA. *Gwyddion (software)* [en línea]. Actualizada: 03 abril 2014. [Fecha de consulta: 24 abril 2017]. Disponible en: [https://en.wikipedia.org/wiki/Gwyddion\\_\(software\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Gwyddion_(software)).
- [81] KLAPETEK P., NEČAS D., ANDERSON C. *Gwyddion user guide*. 2009.
- [82] HUGUES M., SHIELDS P. A., SACCONI F., MEXIS M., AUF DER MAUR, COOKE M., DINEEN M., DI CARLO A., ALLSOPP D. W. E., ZÚÑIGA-PÉREZ J. *Strain evolution in GaN Nanowires: from free-surface objects to coalesced templates*. 2013.
- [83] HESTROFFER K. *Growth and characterization of GaN nanowires and of GaN/AlN nanowire heterostructures*. Material Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Grenoble, 2012. English.
- [84] YOSHIDA S., MISAWA S. & ITOH A. *Epitaxial growth of aluminium nitride films on sapphire by reactive evaporation*. Appl. Phys. Lett. 26, 461. 1975.
- [85] AMANO H., SAWASKI N., AKASAKI I. & TOYODA Y. *Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer*. Appl. Phys. Lett. 48, 353. 1986.
- [86] AMANO H., KITO M., HIRAMATSU K. & AKASAKI I. *P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)*. Jpn. J. Appl. Phys. 48, 353. 1989.
- [87] HIRAMATSU K., ITOH S., AMANO H., AKASAKI I., KUWANO N., SHIRAISHI T. & OKI K. *Growth mechanisms of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE*. J. Cryst. Growth. 115, 62. 1991.

- [88] YOSHIKAWA M., KIKUCHI A., MORI M., FUJITA N. & KISHINO K. *Growth of self-organized GaN nanostructures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by RF-radical source molecular beam epitaxy*. Jpn. J. Appl. Phys. 36, 459. 1997.
- [89] SÁNCHEZ-GARCÍA M. A., CALLEJA E., MONROY E., SÁNCHEZ F. J., CALLE F., MUÑOZ E. & BERESFORD R. *The effect of III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(111)*. J. Cryst. Growth. 183, 23. 1998.
- [90] SIRBULY D. J., LAW M., YAN H. & YANG P. *Semiconductor nanowires for subwavelength photonics integration*. J. Phys. Chem. B 109, 15 190. 2005.
- [91] QIAN Y. L. F., XIANG J. & LIEBER C. M. *Nanowire electronic and optoelectronic devices*. Mater. Today. 9, 18. 2006.
- [92] PATOLSKY F. & LIEBER C. M. *Nanowire nanosensors*. Mater. Today. 8, 20. 2005.
- [93] JOHNSON J. C., YAN H., SCHALLER D., HABER L. H., SAYKALLY R. J. & YANG P. *Single Nanowire Lasers*. Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California. 2001.
- [94] YANG P., YAN H., MAO S., RUSSO R., JOHNSON J., SAYKALLY R., MORRIS N., PHAM J., HE R. & CHOI H-J. *Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties*. 2002.
- [95] THE UNIVERSITY OF MANSCHESTER. The story of graphene [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 11 mayo 2017]. Disponible en: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>
- [96] WIKIPEDIA. *Graphene nanoribbons* [en línea]. Actualizada: 04 mayo 2017. [Fecha de consulta: 11 mayo 2017]. Disponible en: [https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene\\_nanoribbons](https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene_nanoribbons).
- [97] DIMIEV A. M. & TOUR J. M. *Graphene Nanoribbons: Production and Applications*. Sigma-Aldrich®. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 12 mayo 2017]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/graphene-nanoribbons-production-and-applications.html>
- [98] DEMIEV A. M., LU W., SINITSKII A., PERA G., SUN Z. & TOUR J. M. *High Permittivity Composites Made from Graphene Nanoribbons*. ACS Appl. Mat. Interfaces. 3, 4657-4661. 2011.

- [99] DEMIEV A. M., ZAKHIDOV D., GENORIO B., OLADIMEJI K., CROWGEY B., ROTHWELL E. J., KEMPEL L. C. & TOUR J. M. *Permittivity of dielectric composite materials comprising graphene nanoribbons, The effect of nanostructure*. ACS Appl. Mater. Interfaces. 5, 7567-7573. 2013.
- [100] NI Z. H., WANG H. M., KASIM J., FAN H. M., YU T., WU Y. H., FENG Y. P. & SHEN Z. X. *Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy*. Nano Lett. 7, 9, 2758-2763. 2007.
- [101] NAIR R. R., BLAKE P., GRIGORENKO A. N., NOVOSELOV K. S., BOOTH T. J., STAUBER T., PERES N. M. R. & GEIM A. K. *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science. 320. 1308. 2008.
- [102] WIKIPEDIA. *Burst noise* [en línea]. Actualizada: 26 diciembre 2016. [Fecha de consulta: 19 mayo 2017]. Disponible en: [https://en.wikipedia.org/wiki/Burst\\_noise](https://en.wikipedia.org/wiki/Burst_noise).
- [103] HUNG K. K., KO P. K., HU C. & CHENG Y. C. *Random Telegraph Noise of Deep-Submicrometer MOSFET's*. IEEE Electr. Dev. Lett. 1990.
- [104] SIMOEN E., KACZER B., TOLEDANO-LUQUE M. & CLAEYS C. *Random Telegraph Noise: From a Device Physicist's Dream to a Designer's Nightmare*. ECS Transactions. The Electrochemical Society. 2011.
- [105] MARTIN-MARTÍNEZ J., DÍAZ J., RODRÍGUEZ R., NAFRIA M., AYMERICH X., ROCA E., FERNÁNDEZ F. V. & RUBIO A. *Characterization of Random Telegraph Noise and its impact on reliability of SRAM sense amplifiers*. IEEE. 2014.
- [106] UVERSKY V. N. & LYUBCHENKO Y. L. (Eds.). *Bio-nanoimaging: Protein Misfolding & Aggregation*. 2014.
- [107] PRAUZNER-BEHCICKI S., WILTOWSKA-ZUBER J., BUDKOWSKI A., LEKKA M., & RYSZ J. *Implementation of NSOM to Biological Samples*. Acta Physica Polonica A. 2011.
- [108] RUIZ-CIGARRILLO O., CERDA-MÉNDEZ E. A., LASTRAS-MARTÍNEZ L. F. *Polaritones y Condensados en Microcavidades Ópticas*. 2016.
- [109] VAHALA K. J. *Optical microcavity*. Nature. 424 (6950) 839-846. 2003.

- [110] SIGMA-ALDRICH. *Silver Nanoparticles: Properties and Applications* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 22 mayo 2017]. Disponible en: [http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html?utm\\_source=redirect&utm\\_medium=promotional&utm\\_campaign=materials-science-nanomaterials-silver-nanoparticles.html](http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html?utm_source=redirect&utm_medium=promotional&utm_campaign=materials-science-nanomaterials-silver-nanoparticles.html).
- [111] NIETO-VESPERINAS M & GARCÍA N. (Eds.). *Optics at the Nanometer Scale. Imaging and Storing with Photonic Near Fields*. 1996.
- [112] ANGOT. “*Compléments de mathématiques*”. Masson Ed. 1972.
- [113] WIKIPEDIA. *Fuerzas de Van der Waals* [en línea]. Actualizada: 11 junio 2017. [Fecha de consulta: 06 julio 2017]. Disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Fuerzas\\_de\\_Van\\_der\\_Waals](https://es.wikipedia.org/wiki/Fuerzas_de_Van_der_Waals).
- [114] WIKIPEDIA. *Near-field scanning optical microscope* [en línea]. Actualizada: 15 junio 2017. [Fecha de consulta: 06 julio 2017]. Disponible en: [https://en.wikipedia.org/wiki/Near-field\\_scanning\\_optical\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Near-field_scanning_optical_microscope)