

## Desarrollo de un microscopio electroquímico basado en servomecanismos

J. Guillén Rodríguez<sup>a</sup>, E. Valaguez - Velázquez<sup>b</sup>, A. Zapata-Navarro<sup>b</sup>, A. Márquez-Herrera<sup>c</sup>,  
M. Melendez-Lira<sup>d</sup>, y M. Zapata-Torres<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Tampico,  
Boulevard Petrocel Km. 1.3 Puerto Industrial, Altamira, Tamaulipas, 89600, México,  
e-mail: joaquin.guillen@itesm.mx

<sup>b</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-IPN,  
Calzada Legaria No. 694. Col. Irrigación. México, D.F. 11500 México.

<sup>c</sup>Coordinación Académica Región Altiplano, Universidad Autónoma de San Luis Potosí,  
Carr. a Cedral km 5+600, Matehuala, SLP 78800.

<sup>d</sup>Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,  
Apartado Postal 14-740, México 07000 D.F. México.

Received 14 June 2012; accepted 22 January 2013

Se desarrolló un microscopio electroquímico, con instrumentación basada en un nanoposicionador conteniendo servomotores, y controlado a través de una tarjeta especializada en movimientos. A pesar de que el uso de hardware especializado en movimientos proporciona ventajas en la experimentación de microscopía electroquímica, no ha sido previamente reportado. El sistema completo fue controlado a través de una computadora personal con una tarjeta de adquisición de datos y el puerto RS232.

El programa completo para el control del sistema fue hecho y probado a través de experimentos típicos en microscopía electroquímica. Se obtuvieron con el sistema resoluciones de posicionamiento nanométricas y se generaron gráficamente curvas de acercamiento sobre materiales dieléctricos y conductores, mapas químicos de superficies, morfologías de superficies y movimientos interpolados sobre muestras con la técnica de altura constante.

*Descriptores:* Microscopía electroquímica de barrido; microscopio de rastreo; instrumentación para microscopios.

An electrochemical microscope was developed using novel instrumentation based on a nanopositioning stage (containing servomotors) and controlled through a motion controller card. Even though a movement specialized hardware offers advantages doing scanning microelectrochemical experimentation, it has not been previously reported. The whole system was controlled through a personal computer using a data acquisition card and the serial RS232 port.

The complete software for controlling the system was developed and tested through typical scanning electrochemical microscopy experiments. As a result, approach curves, chemical maps, morphology and interpolated movements over dielectric and conductor samples using the constant height technique, were obtained.

*Keywords:* Scanning electrochemical microscopy; scanning microscope; microscopy instrumentation.

PACS: 07.07.Tw; 07.05.Hd; 07.05.Dz; 07.05.Bx

### 1. Introducción

La microscopía es una herramienta fundamental en la ciencia para estudiar y observar fenómenos a escala pequeña en muestras u objetos. La microscopía de barrido de sonda (SPM por sus siglas en inglés) es una rama de la microscopía que obtiene información de una muestra u objeto a través de la interacción de una sonda o sensor físico con el material estudiado. El sensor es desplazado sobre la superficie estudiada a través de un barrido y la medida de las interacciones es registrada en cada posición del sensor, el conjunto de información obtenida es entonces mapeada en una gráfica la cual representa típicamente la morfología o imagen del objeto estudiado. Los microscopios de barrido de mejor resolución son el microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) y el microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés).

Un microscopio de barrido, que ha llamado la atención del mundo científico en épocas relativamente recientes, es el microscopio electroquímico (SECM por sus siglas en inglés) [1]; la diferencia principal entre el microscopio electroquími-

co y los microscopios de fuerza atómica y de túnel estriba en el hecho de que la interacción entre el sensor y la muestra se realiza dentro de una celda electroquímica, dentro de la cual se mueve con mucha precisión un microelectrodo, por el cual circula una corriente. El desplazamiento del microelectrodo es muy cercano a una superficie estudiada y requiere por lo tanto de instrumentación fina para movimientos precisos sobre la superficie al igual que en el AFM y STM. Aunque no son comparables las resoluciones obtenidas con el microscopio electroquímico respecto a las obtenidas con otras técnicas de SPM, su ventaja principal radica en el de poder estudiar fenómenos “in situ”, reacciones dentro de soluciones, química de superficies conductoras y dieléctricas entre otras cosas.

La instrumentación del microscopio electroquímico está típicamente basada en motores de paso y/o elementos piezocerámicos, cada uno de ellos tiene sus ventajas y desventajas. Por un lado el uso de motores de paso requiere acoplamiento de engranes, bandas y elementos de acoplamiento que dificultan la construcción del SECM, el efecto del juego en el acoplamiento de los engranes evita también un po-

sicionamiento preciso, los elementos piezocerámicos tienen resolución nanométrica pero están limitados en su recorrido y no se comportan linealmente. Diversos grupos [2-4] han utilizado con éxito la tecnología de motores de paso para el proceso de posicionamiento, los microscopios electroquímicos más precisos utilizan motores especializados de la compañía Burleigh Instruments [5], este tipo de motores utiliza tecnología basada en elementos piezoeléctricos alcanzando resoluciones de movimientos de 4 nm y recorridos de hasta 25 mm, sin embargo este tipo de tecnología requiere de controladores sofisticados y caros además de mantenimiento periódico. Varias compañías venden comercialmente microscopios electroquímicos, entre ellas se encuentran CH Instruments Inc., Uniscan Instruments y Princeton Applied Research, el programa que proporcionan con el instrumento contiene únicamente tareas básicas para realizar experimentación de microscopía electroquímica. En diversos laboratorios se han hecho mejoras en la instrumentación del microscopio con el fin de mejorar sus capacidades, el modo de corriente constante, la modulación de la posición del microelectrodo (TPM por sus siglas en inglés) [6], El modo de vibración del microelectrodo [7-9] son algunos ejemplos de este tipo de mejoras para crear una mayor nitidez en las imágenes obtenidas. En los microscopios electroquímicos existentes no se ha explorado la posibilidad de utilizar servomecanismos en la labor del posicionamiento ni el uso de tarjetas controladoras especializadas en tareas de movimiento.

La presente trabajo describe la implementación de un microscopio electroquímico cuyo posicionamiento está basado en servomecanismos; como parte central del sistema se utiliza una tarjeta controladora de movimientos y un posicionador nanométrico basado en motores lineales, esto con el fin de lograr una muy alta resolución en los desplazamientos del sensor. El uso de una tarjeta controladora de movimientos en la instrumentación provee potenciales ventajas sobre los sistemas desarrollados en la construcción de este tipo de micros-

copios. El sistema desarrollado consta también de programa especializado para hacer tareas comunes y útiles al realizar experimentos de microscopía electroquímica, el programa además puede expandirse con el fin de realizar tareas especializadas referentes a la caracterización de materiales.

## 2. Instrumentación

La mayoría de los SECM existentes son construidos en laboratorios de investigación, por esto mismo la instrumentación de un SECM tiene menos ingeniería e investigación realizada comparada con los comercialmente exitosos microscopios de fuerza atómica y microscopios de efecto túnel, debido a lo anterior existen muchas oportunidades para los investigadores en mejorar las capacidades del SECM. La instrumentación de un SECM típico se muestra en la Fig. 1.

El bipotenciostato es utilizado en caso de que se desee polarizar la muestra estudiada, si no se desea polarizar la muestra se puede usar un potenciostato normal, el posicionador es de 3 ejes y puede estar compuesto de motores de paso de alta precisión, elementos piezocerámicos o de servomotores, en algunos SECM's se tiene adicionalmente un videomicroscopio que muestra el acercamiento de la punta respecto a la superficie y así evitar daños a cualquiera de los dos. El programa de la computadora controla todo el sistema y se comunica con el bipotenciostato y el controlador de posicionamiento de un microelectrodo inmerso en una celda electroquímica; las tareas o técnicas electroquímicas que puede implementar el programa depende de la programación hecha en el mismo.

El sistema de microscopía electroquímica desarrollado utiliza un posicionador XYZ modelo Fibermax de AeroTech Inc., servoamplificadores análogos AeroTech modelos BA-20 y BA-30 y un controlador de movimiento marca Galil DMC 2133 con interfaz para codificadores de alta resolución sen/cos DB28104. La tarjeta de adquisición de datos utilizada para la comunicación con la PC es una National Instruments PCI 6229; y la interface electroquímica, un potenciostato/galvanostato, modelo LPG03 de Bank Elektroniks. Un esquema de los elementos que componen todo el SECM implementado se muestra en la Fig. 2

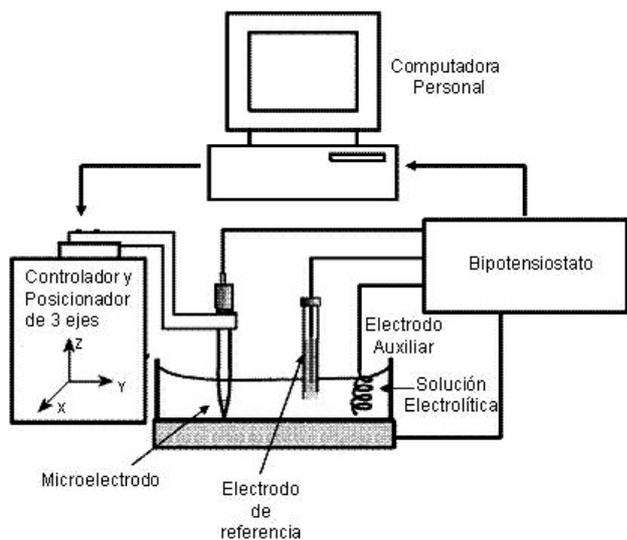


FIGURA 1. Componentes típicos de un SECM.

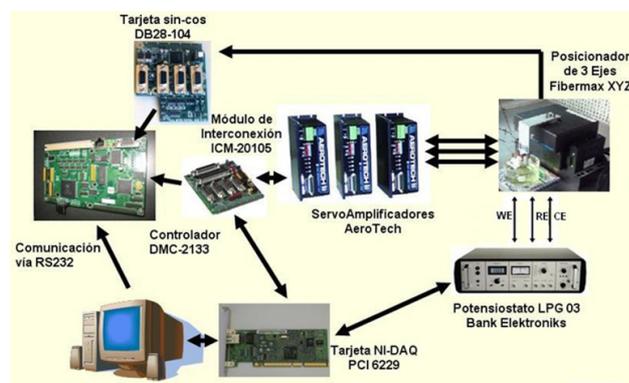


FIGURA 2. Componentes del SECM construido.

La función del posicionador es mover con precisión el microelectrodo (UME) dentro de una celda electroquímica y sobre una superficie a estudiar, el UME es de unas cuantas micras de diámetro en su punta. El posicionador está construido con servomotores lineales sin escobillas (brushless) con resoluciones de movimiento en su especificación en el rango de 2-10 nm, la tecnología utilizada por el posicionador es de no contacto llamada direct-drive (patente pendiente de la compañía AeroTech). El recorrido del posicionador es de 25 mm, 25 mm y 4 mm en los ejes X, Y y Z respectivamente y la especificación de sus velocidades máximas es de 250 mm/s para los ejes X y Y mientras que para el eje Z es de 50 mm/s. El posicionador Fibermax de AeroTech fue elegido debido a la exactitud en sus movimientos, su estabilidad, su muy alta resolución y tener la opción de adaptar ejes adicionales a los ejes ortogonales, otra de las ventajas del posicionador es la operación libre de mantenimiento en la vida del producto. La resolución nanométrica del posicionador es obtenida debido a los codificadores Renishaw integrados dentro del mismo, los cuales envían señales análogas seno y cosenoidales de 1 Vpp al controlador de movimiento. Los codificadores son ópticos y detectan con muy alta sensibilidad el reflejo de una cinta de oro graduada senoidalmente en su superficie. Los motores del posicionador fueron entonados a través del programa WSDK de la compañía Galil. Para su interconexión con el resto de los equipos cada motor del posicionador cuenta con un cable blindado y un conector DB-25 en su extremo. Con el posicionador controlado por la Tarjeta DMC-2133 se lograron resoluciones en el movimiento del orden de 8 nanómetros en el eje Z y 70 nanómetros en los ejes X y Y; creemos que la diferencia en el orden de magnitud de las resoluciones de los movimientos obtenidos estriba en la diferencias de los recorridos, el eje Z tiene un recorrido aproximado de 4 mm mientras que los ejes X y Y tienen 25 mm, si consideramos que se tiene el mismo tipo de codificador para el desplazamiento completo de cada eje, tendríamos una relación similar a las resoluciones obtenidas experimentalmente. Las resoluciones obtenidas fueron medidas enviando comandos de posicionamiento absoluto a los motores y observando, a través de gráficas obtenidas con programa especializado, la variación máxima encontrada en la posición medida respecto a la posición comandada.

Los servoamplificadores proporcionan la corriente necesaria a los motores del posicionador para moverlo, se utilizaron los modelos BA20 y BA30 debido a su compatibilidad con el posicionador utilizado. Básicamente el servoamplificador de la serie BA consta de una etapa de control que recibe señales digitales y la señal de comando (+/- 10V) proveniente del controlador de movimiento, en esa misma etapa maneja la lógica de conmutación de los motores de acuerdo a la señales Hall recibidas, también contiene una etapa de potencia la cual está aislada ópticamente de la parte de control y proporciona la corriente a los motores a través de sus fases además de la protección requerida a sobrecorrientes o cortocircuitos. Para mover cada uno de los motores lineales se crea una corriente alterna conmutada que pasa en cualquier momento por úni-

camente dos de las fases del motor, La conmutación es comandada por las señales de los sensores Hall que provienen del motor. Las señales de control de disparo están en formato de modulación de ancho de pulso (PWM por sus siglas en inglés) con el fin de minimizar pérdidas de energía y hacer más eficiente y práctico el control de la corriente en los devanados del motor. En el puerto de alimentación de cada servoamplificador se conecta cada una de las fases de los motores, el cable utilizado para esta conexión fue un cable blindado del fabricante LAPPCABLE modelo OLFLEX®-SERVO-FD750 CP el cual minimiza interferencias electromagnéticas con otros cables en la vecindad. La configuración de cada servoamplificador se lleva a cabo a través de interruptores tipo cerrado-abierto, a través de estos interruptores se configura la máxima corriente nominal y pico que se puede proveer al motor y el modo de configuración del sistema (velocidad o corriente).

El controlador de movimiento es de la marca Galil modelo DMC 2133 y es el corazón del sistema de control, está programado con las rutinas necesarias para realizar todas las tareas del programa programado en la PC. Contiene un microprocesador de 32-Bits Motorola 68331 con 4 Megabytes de RAM y 4 Megabytes de memoria Flash EEPROM. La RAM es la memoria donde se almacenan las variables, arreglos y programas de aplicación, si se desea almacenar esta información en memoria no volátil se puede almacenar en la memoria EEPROM. En operación normal el controlador envía señales análogas en el rango de +/-10 Volts a través de un DAC de 16 bits a los servoamplificadores para comandar la corriente y por lo tanto posición de los motores.

Un diagrama simplificado de los elementos funcionales de la DMC 2133 se muestra en la Fig. 3.

En el SECM la computadora tiene la función de cargar el programa a la memoria de la controladora de movimiento, y enviar comandos durante el proceso de ejecución con el fin de que la DMC 2133 le indique en todo momento, al programa ejecutándose en la PC, la posición exacta de cada motor. A través de la NI-6229 la computadora envía también señales de interrupción y de sincronización para realizar una tarea en el DMC 2133 cuando el usuario interactúa con la interfaz del programa en la PC. Para poder leer las señales provenientes de los 3 codificadores, el controlador de movimiento tiene instalado la tarjeta DB-28104. El controlador cuenta con 3 filtros Proporcional Integral y Derivativo (PID), uno para cada eje, el nivel de la corrección del error generada por el controlador depende básicamente de los valores de los parámetros PID de cada filtro así como de otros parámetros

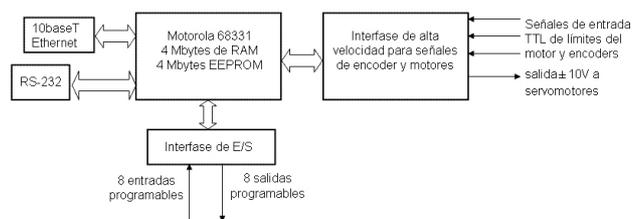


FIGURA 3. Elementos funcionales de la tarjeta controladora de movimiento (DMC 2133).

TABLA I. Señales del Puerto SCSI III de la interface electroquímica.

Señal	Descripción
Potential Out	Señal análoga que indica el potencial medido en la celda electroquímica(+/- 30 V).
Current Out	Señal análoga que indica la corriente medida en la celda electroquímica(+/- 2V). El valor de la corriente depende del rango en que se encuentre configurado el equipo.
Potential In	Señal análoga de control que puede estar en el rango de +/-30 V para operar remotamente el equipo en el modo potencióstato o de +/- 1 V para operarlo en el modo galvanostato. En modo potencióstato define el potencial que debe de existir entre el electrodo de trabajo y el de referencia y en modo galvanostato define la corriente que deberá circular en la celda acorde a la escala utilizada.
Range In 0	Señal digital para controlar el rango de corriente de la IE.
Range In 1	Señal digital para controlar el rango de corriente de la IE.
Range In 2	Señal digital para controlar el rango de corriente de la IE.
CE ON/OFF	Señal digital que activa/desactiva el electrodo auxiliar de la celda.
Pot/Gal	Señal digital que define el modo de operación del equipo(potencióstato o galvanostato). En modo potencióstato se define el potencial que debe de encontrarse entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, en modo galvanostato se define la corriente que debe de existir en la celda.
Range Out 0	Señal digital que lee el rango de corriente actual de la IE.
Range Out 1	Señal digital que lee el rango de corriente actual del de la IE.
Range Out 2	Señal digital que lee el rango de corriente actual de la IE.

que influyen en el control del movimiento de los motores. La programación en el controlador de movimiento puede pensarse como si fuera una jerarquía de 3 niveles, en el nivel superior tenemos la programación que hace el usuario, ésta define los parámetros del filtro PID, la velocidad, la aceleración y desaceleración del motor al realizar un movimiento además de definir los desplazamientos que debe de hacer el motor. En el siguiente nivel de jerarquía se encuentra la programación interna que genera el perfil de movimiento y finalmente tenemos la programación del ciclo cerrado de control que se asegura de que el motor siga el perfil definido.

La interface electroquímica (IE) mide con mucha precisión las corrientes y potenciales de la celda electroquímica; en el SECM construido se utiliza el potencióstato/galvanostato modelo LPG03 de la compañía Bank Elektroniks. Este equipo contiene internamente una tarjeta integrada con interfaz SCSI III en la parte posterior que permite el control remoto del mismo a través de puertos digitales y análogos de una tarjeta de adquisición de datos.

La comunicación con la IE y las señales eléctricas de sincronización con el controlador de movimiento se realizaron a través de una tarjeta de adquisición de datos NI-DAQ PCI 6229 de 16 bits de resolución. La tarjeta tiene una velocidad de lectura de 250 kS/s entre sus 32 puertos análogos de entrada y una velocidad de escritura de 833 kS/s entre sus 4 puertos análogos de salida, tiene 24 puertos digitales de E/S en donde algunos de ellos pueden ser utilizados como contadores/temporizadores. La NI-DAQ PCI 6229 cuenta también

con un área de memoria de salida de 8191 localidades para almacenar señales arbitrarias con el fin de poder generar cualquier función y ser enviada a través de uno de los puertos análogos. Las señales en el puerto SCSI III de la IE conectados a la tarjeta de adquisición de datos y su función se describen en la Tabla I.

### 3. Programa desarrollado

El Programa desarrollado para el control del SECM está dividido en dos partes, por el lado de la PC el programa fue desarrollado en LabView; este es un programa líder en el control de tarjetas de adquisición de datos, y manejo de equipo periférico a través de puertos de la computadora personal, también proporciona librerías visuales muy atractivas para el desarrollo de interfaces de instrumentos virtuales. Por otro lado, el programa desarrollado para ejecutarse en la tarjeta controladora de movimiento fue hecho en un lenguaje propietario de la compañía Galil, este lenguaje de programación consta básicamente de comandos de 2 letras seguidas por argumentos que indican al controlador de movimiento los parámetros requeridos para realizar la ejecución del programa.

La comunicación y sincronización, de la información compartida por los programas ejecutándose en la PC y en la controladora de movimiento, se realizó a través del puerto serial RS232. La sincronización de las tareas de programa corriendo en ambos sistemas se hizo a través de señales digitales de los puertos de la NI 6229. La Fig. 4 muestra el con-

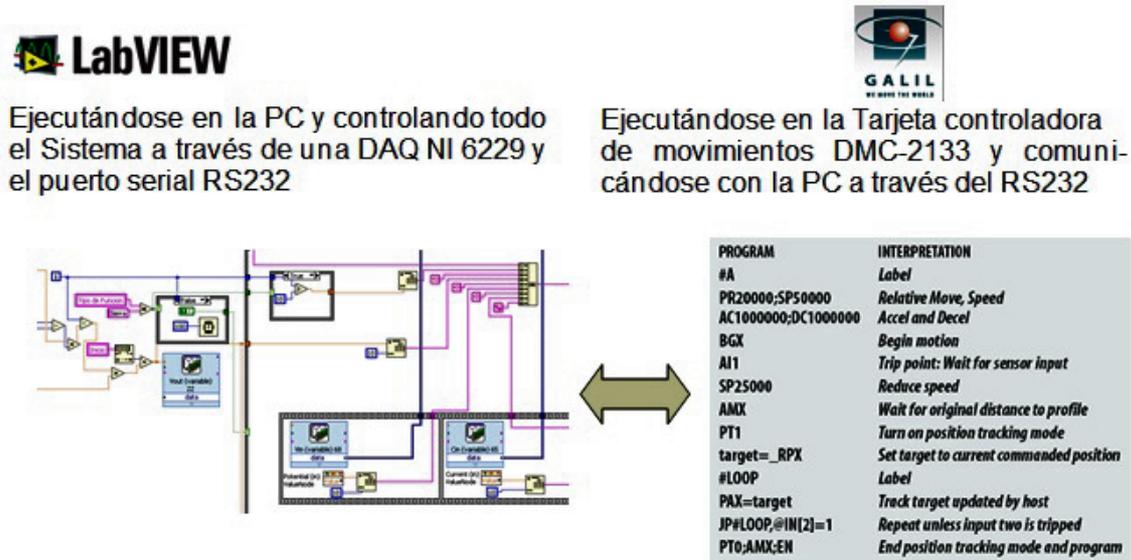


FIGURA 4. Comunicación entre LabView y la DMC 2133.

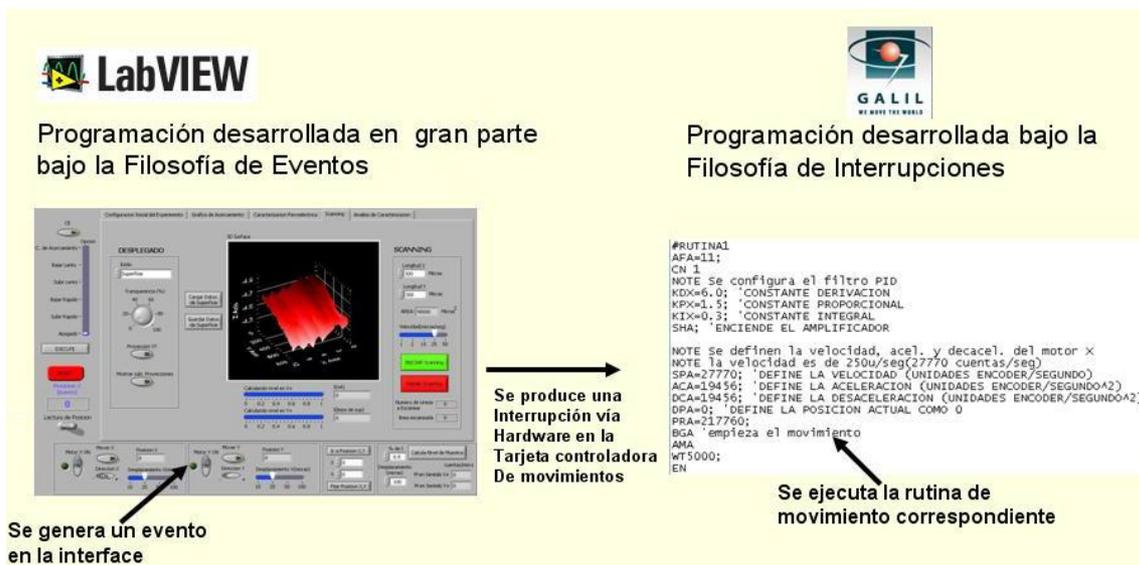


FIGURA 5. Sincronización entre el programa ejecutándose en la PC y la DMC 2133.

cepto de sincronización del programa ejecutándose en la PC y en la controladora de movimientos DMC-2133 de manera gráfica.

La programación por el lado de la PC fue mayormente basada en la filosofía orientada a eventos, cada evento que ocurre en la interfaz del programa ejecuta una rutina específica. La programación en la controladora de movimiento fue basada en la filosofía orientada a interrupciones, cada interrupción vía hardware que recibe la tarjeta hace que se realice una tarea.

En la mayoría de los casos, un evento que ocurre en la interfaz del programa ejecutándose en la PC genera una interrupción que produce que se realice una tarea en la controladora de movimientos. Este es el tipo de sincronización que

existe entre los dos programas a nivel de tareas y es mostrado gráficamente en la Fig. 5.

### 3.1. Interfaces del programa ejecutándose en la PC

#### 3.1.1. Interfaz Común

El área común de la interfaz del usuario permite realizar tareas que son útiles en varias de las aplicaciones que el programa puede realizar. Prender y apagar el electrodo auxiliar del potenciostato, realizar movimientos rápidos o lentos para bajar la punta del UME, mover la posición del microelectrodo en el plano X,Y a diferente velocidad o localizarlo en un lugar específico son tareas que se pueden realizar en esta área de la interfaz. También en esta área se obtiene el nivel

o inclinación del plano del sustrato a estudiar y se puede dar un reset al controlador de movimiento para que se detenga el programa en ejecución cargado en él.

### 3.1.2. Interfaz de la Configuración Inicial del Experimento

La primera pantalla del programa permite almacenar información referente al experimento a realizar y controla completamente la interface electroquímica (IE), el usuario define en esta zona el rango de la corriente a utilizar y el potencial aplicado a la celda, controla el modo de operación del equipo (Potenciostato o Galvanostato) y el modo de control (manual o remoto), aquí también se define el tamaño del microelectrodo a utilizar. La interfaz de esta configuración inicial y control de la IEO se muestra en la Fig. 6 junto a la interfaz común.

### 3.1.3. Interfaz de Generación de Curvas de Acercamiento

En esta área de programa, se carga el programa que ejecutará el controlador de movimiento, y se pueden enviar comandos a él directamente y obtener su respuesta en una ventana similar a la de una terminal. Una vez cargado el programa al controlador se pueden realizar movimientos largos (3.6 micras) y movimientos cortos (0.25 micras) en el acercamiento/alejamiento del ultramicroelectrodo (UME) a la superficie a estudiar, esto a través de los controles en el área común. También se pueden efectuar movimientos automáticos, estos movimientos permiten al usuario realizar otras tareas mientras el microelectrodo baja o sube, sin necesidad de que esté alerta de la proximidad entre la punta del UME y la superficie estudiada, o pendiente de la llegada del eje Z al final de su recorrido. El programa está programado para evitar posible daños al UME o al motor, esto es, en un movimiento automático acercándose a la superficie la punta se detiene al llegar a la zona de transición de corriente, en un movimiento automático alejándose de la superficie la punta se detiene al llegar al límite de su recorrido. También se pueden realizar movimientos en el plano XY con los controles de la zona inferior del área común en desplazamientos de 10, 25, 50 y

100 micras. Una vez colocado el UME en la zona de transición de corriente, se pueden generar curvas de acercamiento entre un microelectrodo y una superficie dieléctrica o una superficie conductora. En la interfaz, el usuario define las condiciones bajo las cuales la punta del UME detendrá su acercamiento para evitar ser dañada, puede definir los porcentajes máximos y mínimos respecto a la corriente cuando el UME está alejado de la superficie, y también un máximo número de pasos del motor (cada paso es de 0.25 micras) al acercarse a la superficie. Los datos generados por la curva pueden ser almacenados en un archivo para posterior análisis. En el caso de estudio de un material dieléctrico y con el fin de no dañar el UME, éste se detiene muy cercano a la superficie y el primer segmento de la curva (el que parte de la coordenada 0,0) se obtiene a través de extrapolación con el resto de los datos. La Fig. 7 muestra la interfaz de esta aplicación. Para un mejor detalle de la interfaz para generar curvas de acercamiento se omitió el área de la interfaz común en la figura.

### 3.1.4. Interfaz de Morfología de Superficies

Esta parte del programa obtiene la morfología de una superficie con la técnica de altura constante; esto es, la punta se mueve horizontalmente sobre el plano X-Y a la misma altura, la Fig. 8 muestra el principio de esta técnica. Al moverse sobre la superficie la corriente en la punta del SECM variará de acuerdo a la cercanía de la superficie estudiada, la magnitud de la corriente indexada con la información de una curva de

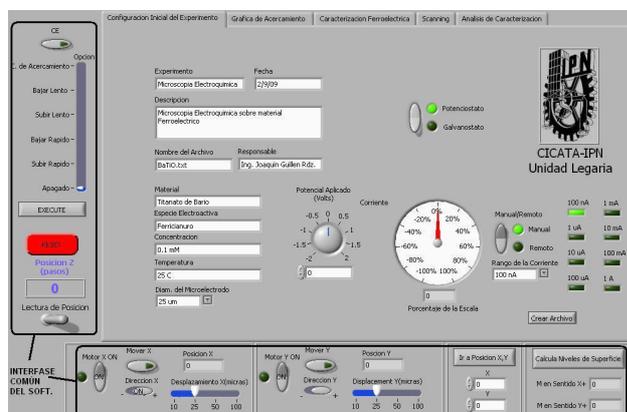


FIGURA 6. Interfaz común del programa y configuración inicial del experimento.

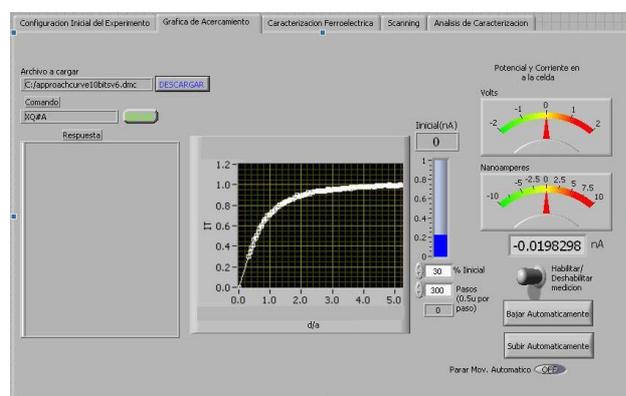


FIGURA 7. Interfaz para generar curvas de acercamiento.

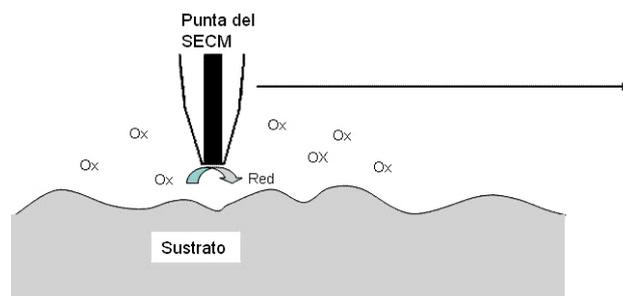


FIGURA 8. Técnica de altura constante para obtener morfología de superficies.

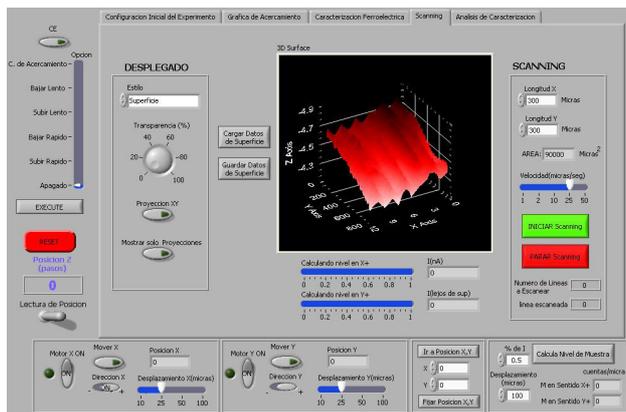


FIGURA 9. Interfaz para obtener morfología o mapas químicos de superficies.

acercamiento nos da la morfología correspondiente de la superficie. A través de un interruptor en la interfaz de esta aplicación se puede elegir el desplegar una gráfica de morfología o una gráfica de corriente al realizar el barrido. La grafica de morfología solo es posible tenerla si tenemos una superficie de la misma naturaleza química. Una gráfica de corriente es útil si se tiene una sustrato compuesto con materiales de diferente comportamiento, por ejemplo secciones conductoras y secciones dieléctricas en una misma superficie, con está gráfica se puede determinar las zonas conductoras y las zonas dieléctricas de la superficie escaneada.

El programa permite definir un área rectangular a barrer, la velocidad de barrido y va mostrando gráficamente el comportamiento de la superficie que está siendo barrido, permite también almacenar los datos de este rastreo para un análisis posterior de los mismos. La interfaz de esta aplicación también cuenta con controles que permiten ver en diferentes modos la morfología de la superficie del material estudiado. En la Fig. 9 se muestra la interfaz de la sección de barrido.

**3.2. Resultados del programa implementado en la PC**

Se desarrolló un programa en LabView que realiza los siguientes tipos de experimentación de microscopía electroquímica.

**3.2.1. Curvas de Acercamiento**

En microscopía electroquímica una curva de acercamiento se obtiene aproximando el microelectrodo a una superficie dentro de una solución conteniendo una especie electroactiva y se mide la corriente que circula por el microelectrodo, el comportamiento es diferente dependiendo del material que se encuentra en la superficie a la cual se acerca el electrodo, en nuestro caso para realizar nuestras pruebas utilizamos un dieléctrico y un material conductor.

En las Figs. 10a) y 10b) se muestran dos curvas de acercamiento obtenidas con un UME de 25 μm de diámetro utilizando como especie electroactiva Ru(NH3)6Cl3 a concentración de 1 mM con una solución de soporte de 0.5 M de KCl a un potencial de 200 mV respecto al electrodo de referencia de

Ag/AgCl. El sustrato empleado para obtener la curva de la Fig. 10a) fue una película crecida a través de la técnica RF Sputtering con propiedades ferroeléctricas (BaTiO3). En el caso de la curva de la Fig. 10b) el sustrato fue una película de Pt crecida bajo la misma técnica.

Las gráficas muestran la información normalizada, esto es  $i/i_{T,\infty}$  versus  $d/a$ , donde  $i_{T,\infty}$  es la corriente del UME cuando está alejado de la superficie,  $d$  es la distancia de la superficie a la punta del UME y  $a$  es el radio del microelectrodo. En la figura 10(A) se observa que la corriente disminuye al acercarse el UME a la superficie dieléctrica, esto debido al bloqueo de la difusión de la especie electroactiva a la punta; en 10b) sucede un fenómeno de retroalimentación positiva al

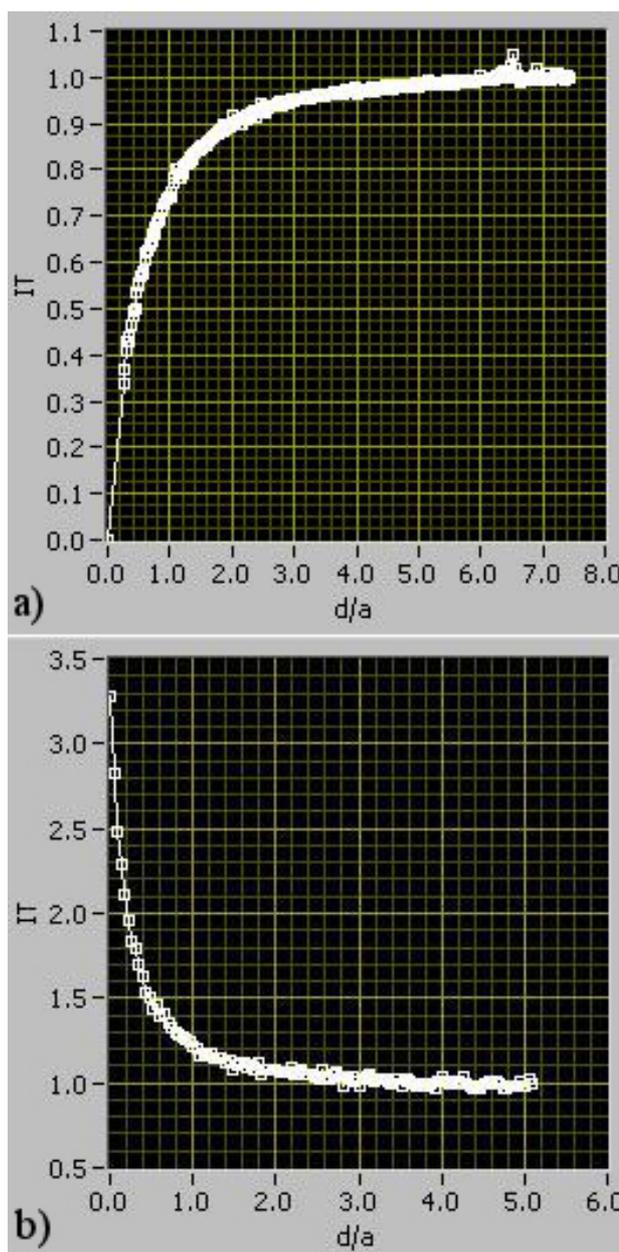


FIGURA 10. 10a) y 10b). Curvas de acercamiento UME de 10 μm y 25 μm,  $L=d/a$ ,  $IT=i/i_{T,\infty}$ .

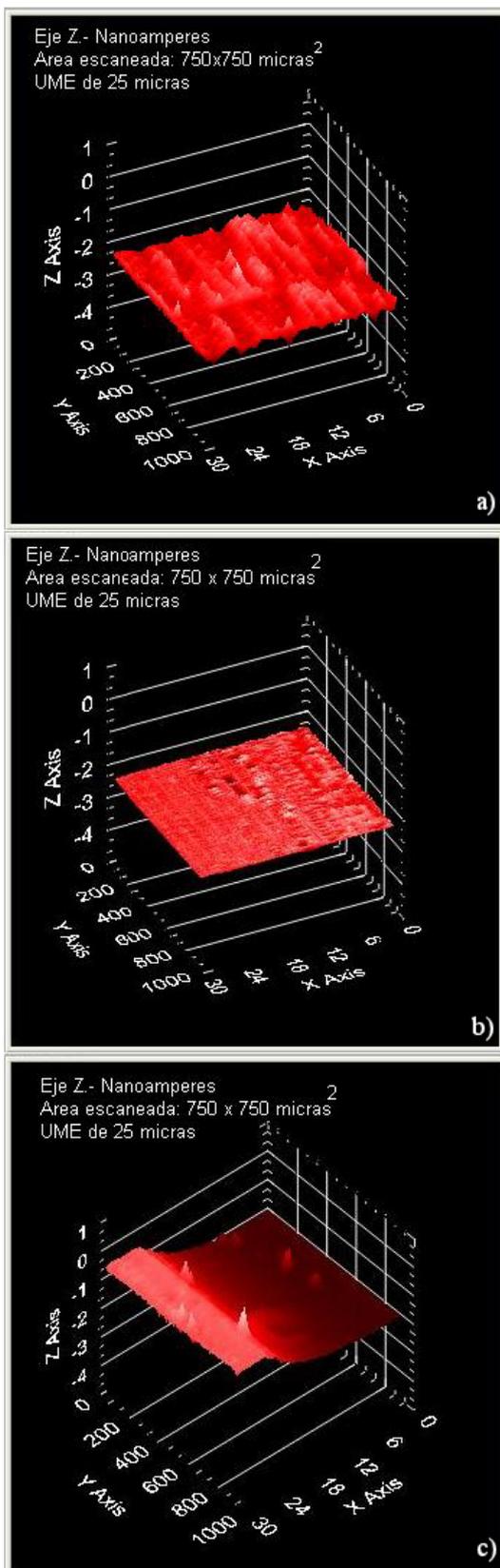


FIGURA 11. a) Comportamiento de la corriente lejos de la superficie-sin eliminación de señal de 60 Hz; b) lejos de la superficie con eliminación de señal de 60 Hz; c) cerca de la superficie.

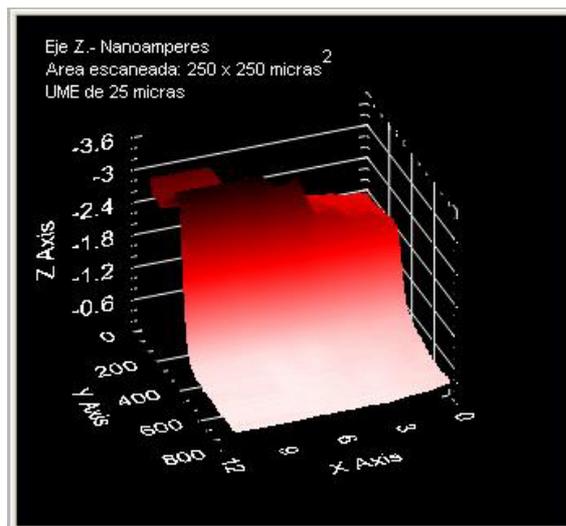


FIGURA 12. Niveles de corriente en la frontera de película Pt-BaTiO<sub>3</sub>.

acercarse el UME al sustrato, la sustancia electroactiva que se reduce en la punta se vuelve a oxidar en la superficie conductora convirtiéndose esta última en una fuente de especie electroactiva por lo que la corriente en el UME aumenta.

### 3.2.2. Morfología de superficies

Se realizaron varios ciclos de rastreo sobre superficies dieléctricas, las condiciones fueron las mismas que se utilizaron para obtener las curvas de acercamiento. Los resultados se muestran en las Figs. 11a), 11b) y 11c).

La velocidad de rastreo para todas las graficas es de  $25 \mu\text{m}/\text{seg}$ , la Fig. 11a) muestra un rastreo de un área de  $750 \times 750 \mu\text{m}$  alejada de la superficie dieléctrica, en dicha gráfica aún no se eliminaba el ruido de 60 Hz inherente a la lectura de muy bajas corrientes con la interface electroquímica. El ruido puede disminuirse usando una jaula de Faraday, en la cual colocaríamos nuestra celda electroquímica, y/o utilizando un buen sistema de tierra física. La señal de 60 Hz fue eliminada leyendo la información de la corriente de la interface electroquímica a una velocidad de muestreo de 480 Hz (la cual es múltiplo de 60 Hz) y promediando 8 mediciones, con esto la componente de 60 Hz fue extraída de la señal de corriente leída. En la Fig. 11b) se muestra la misma área de rastreo pero ahora con eliminación de la señal de 60 Hz inducida en la medición, se observa en esta gráfica una medición prácticamente constante. En la Fig. 11c) se muestra un barrido cercano a la superficie, se colocó la punta del microelectrodo alrededor de  $16 \mu\text{m}$  de la misma utilizando la curva de acercamiento, obtenida previamente, como referencia para calcular esta distancia; se puede observar la disminución de corriente respecto al valor lejos de la misma. En la gráfica se muestra cierto declive en la superficie y también hay pequeños picos que representan ruidos inducidos al sistema de medición y que pueden ser eliminados con filtros de programa.

### 3.2.3. Mapeo químico

Una de las aplicaciones más útiles del SECM es la detectar zonas activas o pasivas en superficies estudiadas. Se creció una película con dos zonas bajo la técnica de RF Sputtering, una zona fue de un conductor (Pt) y la otra de un dieléctrico (BaTiO<sub>3</sub>). Usando un UME de 25 micras de diámetro se hizo un barrido muy cercano a las superficies y sobre la frontera de ambas superficies, la corriente del UME lejos de la superficies fué de 1.1 nA, al efectuar el barrido en la zona no activa (BaTiO<sub>3</sub>) la corriente disminuyó a fracciones de nano amperios, al pasar la frontera hacia la zona activa (Pt) la corriente se elevó a un rango entre 2 y 3 nano amperes confirmando los comportamientos previamente descritos en las gráficas de acercamiento de un dieléctrico y un conductor.

## 4. Ventajas de la instrumentación desarrollada

Los microscopios electroquímicos comerciales y los hechos en laboratorios de investigación, utilizan para el posicionamiento motores de paso y/o elementos piezocerámicos, debido a su simplicidad en el control y la instrumentación utilizada. Sin embargo el uso de servomecanismos manejados por una tarjeta controladora de movimientos en la tarea de posicionamiento, provee entre varias cosas, la capacidad de movimientos a mayor velocidad para localizar el microelectrodo en un punto particular (los motores de paso están limitados por la frecuencia a la que pueden responder y sus desplazamientos son discretos); y también tienen un alcance en mucho mayor rango comparados con los elementos piezocerámicos (los cuales no tienen un comportamiento lineal).

La programación de movimientos al usar una tarjeta controladora permite simplificar tareas muy complicadas de realizar en lenguajes tradicionales de programación. Una de estas tareas que se vuelve muy sencilla de programar es el movimiento interpolado lineal en varios ejes simultáneamente, el cual permite en un experimento de barrido con el modo de altura constante, mantener el microelectrodo a una distancia fija versus el sustrato sobre el cual está montado la superficie a analizar, no importando si el sustrato tiene una inclinación o declive respecto al microelectrodo.

Programar movimientos complejos del UME, para realizar tareas de electrodeposición o microdesgaste de patrones

complicados en el SECM, pueden ser fácilmente hechos a través de un controlador de movimiento, ya que posee la capacidad de realizar interpolaciones lineales y circulares que son fácilmente programadas, se libera tanto a la computadora como al programador de estas arduas tareas y se obtiene una máxima precisión, resolución y linealidad en los movimientos hechos por el microelectrodo.

Otra de las ventajas potenciales del uso de un controlador de movimientos es en la obtención de morfologías con alta resolución, un técnica utilizada con este fin es llamada de distancia constante, el objetivo es mantener constante la distancia entre el UME y la superficie, la programación de esta tarea requiere de algoritmos sofisticados y algunas veces cambios en la configuración del sistema, nuestra tarjeta controladora tiene un modo llamado de rastreo permanente (position tracking mode) el cual puede soportar durante un proceso de barrido comandos que definan nuevas posiciones de la altura del UME de acuerdo a las variaciones de la corriente en la celda, esto con el fin de mantener una corriente y por lo tanto una altura constante.

## 5. Conclusiones

Utilizando una interface electroquímica, tres servoamplificadores, un nanoposicionador de tres ejes, una computadora personal conteniendo una tarjeta de adquisición de datos y una tarjeta controladora de movimientos se construyó un microscopio electroquímico y su programa de control. Se hicieron mediciones sobre una diversa gama de experimentos de microscopía electroquímica con resultados satisfactorios. La resolución de posicionamiento que se obtuvo fue de 8nm en el eje Z y de 70 nm en los ejes X y Y. Debido al uso de la tarjeta especializada en movimientos, el SECM construido tiene ventajas potenciales sobre la instrumentación típica de estos instrumentos.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, bajo el proyecto PICSA11-18: y por la Secretaria de Investigación y Posgrado del IPN, bajo el proyecto 20120767.

1. A. J. Bard, F.R. F. Fan, D. T. Pierce, P. R. Unwin, D. O. Wipf y F. Zhou, *Science* **254** 68 (1991).
2. K. Eckharda, W. Schuhmanna y M. Maciejewskab, *Electrochimica Acta* **54** (2009) 2125.
3. Y. Selzer, I. Turyan y D. Mandler, *J Phys Chem B* **103** (1999) 1509.
4. R.C. Engstrom, T. Meany, R. Tople y R.M. Wightman, *Anal Chem* **59** (1987) 2005.

5. <http://burleigh.thorlabs.com>
6. D.O. Wipf y A.J. Bard, *Anal Chem* **64** (1992) 1362.
7. H. Shiku y R.C. Dunn, *Anal Chem A* **71** (1999) 23.
8. D.W. Pohl, W. Denk y M. Lanz, *Appl Phys Lett* **44** (1984) 651.
9. H. Heinzelmann y D.W. Pohl, *Appl Phys A* **59** (1994) 89.