

MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL

Antu Nehuen Gortari, Iván Lengyel
12 de abril de 2011

Laboratorio 5, Departamento de Física J. J. Giambiagi, FCEyN, Universidad de Buenos Aires

En el presente trabajo se estudió el funcionamiento de un microscopio de efecto túnel (STM). Se identificó la función de cada parámetro requerido para realizar una correcta medición y se encontraron sus valores óptimos para relevar la superficie de una muestra de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y una lámina de oro, depositada en vidrio mediante la técnica de sputtering. En el análisis de la muestra de grafito se observaron elementos topográficos y se obtuvo un valor de 0.24nm para la distancia entre los dos átomos más próximos no consecutivos de un hexágono. En la lamina de oro se pudo observar la granularidad generada por el proceso de pulverización catódica (sputtering).

I. INTRODUCCIÓN

El Microscopio de Efecto Túnel (STM) fue desarrollado por Binnig y Rohrer en 1982 (IBM Zurich) y recibieron el Premio Nobel en 1986 por su creación^[1]. Fue el primer microscopio de sonda local; estos instrumentos permiten trabajar en distancias de trabajo menores que la longitud característica de la interacción, en el capo cercano. Son herramientas fundamentales en la caracterización de nuevos materiales tanto en la industria como en la academia y en particular instrumentos de estudio de nuevas propiedades en la escala nanométrica.

A. Efecto Túnel

El efecto túnel es un fenómeno nanoscópico puramente cuántico en el que existe una probabilidad no nula de que una partícula atraviese una barrera de potencial a pesar de que la energía de la misma sea menor que la de la barrera.

En mecánica cuántica para describir el estado de una partícula se utiliza la función de onda $\psi(x,t)$ y ésta debe cumplir con la ecuación de Schrödinger^[2]. En el caso atemporal y unidireccional se puede reescribir la ecuación como

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (1)$$

donde E es la energía de la partícula, m su masa y $V(x)$ el potencial al cual esta sometida.

Si $E > U$ la solución de la ecuación (1) es

$$\psi(x) = \psi(0)e^{\pm ikx} \text{ con } k = \frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar}$$

si $E < U$ la solución es $\psi(x) = \psi(0)e^{-kx}$ con

$$k = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \text{ también conocida como constante de decaimiento.}$$

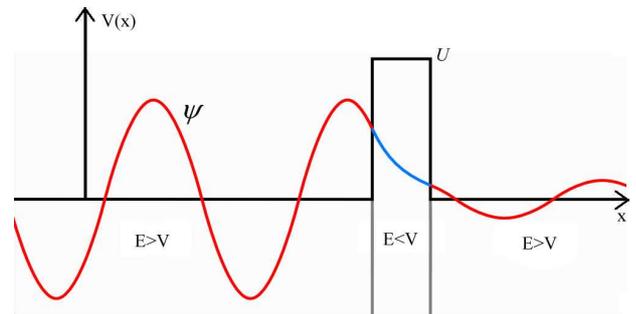


Figura 1. Esquema del comportamiento de una partícula bajo un potencial del tipo escalón U .

En la figura 1 se ve que hay una probabilidad no nula de que la partícula se encuentre luego de la barrera de potencial, contradiciendo lo que predice la mecánica clásica, es por eso que a este fenómeno se le atribuye un comportamiento puramente cuántico.

B. Funcionamiento de un STM

El funcionamiento básico de un STM consiste en acercar una punta metálica afilada a la superficie a analizar y aplicar una diferencia de potencial entre ellos como se observa en la figura 2a. Cuando la punta está separada del orden de unas pocas veces las distancias interatómicas involucradas con respecto a la muestra, se produce una circulación de corriente debido al efecto túnel descrito en la Sección 1.A. La intensidad de dicha corriente es extremadamente sensible a variaciones en la distancia de separación punta-muestra así como a la densidad electrónica de la muestra, para el caso de análisis de metales $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Para el caso de muestras homogéneas se puede asociar las variaciones de corriente a la topografía propia de la superficie estudiada, relevando así una imagen nanoscópica de la muestra. El movimiento vertical de la punta es debido a un piezoeléctrico que es manejado por un lazo de control electrónico, y el movimiento sobre el plano de la muestra también es debido a piezoeléctricos^[3].

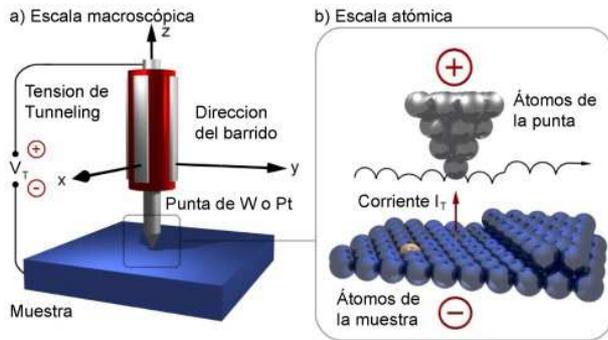


Figura 2. Diagrama del Microscopio de Efecto Túnel

Existen dos modos de operación de un STM, el de altura constante y el de corriente constante. La elección de uno u otro modo dependerá de que tan irregular es la muestra y/o de cuán grande es la superficie a escanear. El modo de medición se determina mediante la intensidad del lazo de realimentación.

Hay dos parámetros que determinan la velocidad con la que responde el lazo, la ganancia integral (I-Gain) y la ganancia proporcional (P-Gain); la I-Gain determina la velocidad con la que el lazo reacciona a las desviaciones, cuanto mayor es este parámetro mayor es la velocidad. La P-Gain determina cuan fuertemente reacciona el lazo a las desviaciones, un mayor valor de este parámetro significa que la reacción es más fuerte.

Para el modo “corriente constante” este lazo consiste en comparar la corriente para cada punto con un valor asignado por el usuario (del orden de los nA) y alimentar al piezoeléctrico del eje vertical (eje Z) de acuerdo a esta diferencia, si la corriente I_T es mayor al valor asignado se retrae la punta y viceversa. De esta manera la punta replica el perfil de la muestra por debajo de su trayectoria como se ve en la figura 2b y la forma de la superficie se obtiene a partir de la altura en Z de la punta, figura 3. Para este modo se pueden utilizar valores de P-Gain=13 e I-Gain=12 (que son los que vienen por default) el lazo va a tener una velocidad de respuesta alta. El modo corriente constante es el sugerido para escanear superficies grandes (del orden de los 400nm de lado) o muy irregulares, dado que la muestra se mueve verticalmente y con gran velocidad de respuesta evitando chocar contra cualquier rugosidad en la muestra. Se puede reducir la velocidad de barrido, aumentar el Time/Line, para que el sistema tenga el suficiente tiempo para responder a la topografía de la muestra y pueda resolverla correctamente.

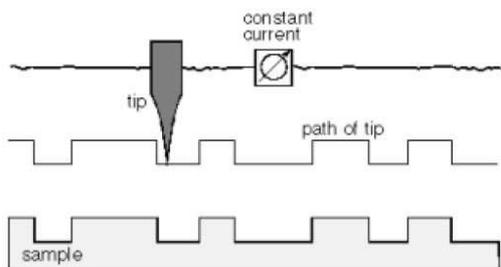


Figura 3. Esquema de funcionamiento del STM en modo corriente constante. La punta se mueve sobre la muestra con un lazo de realimentación al piezoeléctrico z, para obtener una corriente prefijada constante.

En el modo de “altura constante” se utilizan los valores más bajos de I-Gain y P-Gain, aunque es recomendable setear I-Gain=2 y P-Gain=0 para evitar que la punta choque si se presenta algún desnivel en la muestra. Este modo es óptimo para escanear muestras pequeñas (del orden del nanómetro hasta los 40 nanómetros) o cuando se desea resolución atómica. En este último caso también se debe acompañar por una velocidad de barrido máxima.

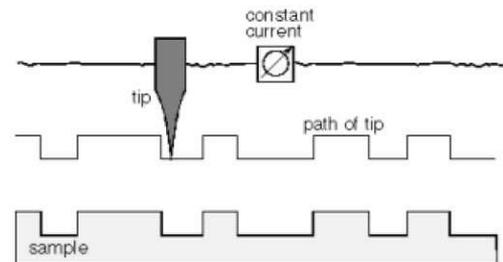


Figura 4. Esquema de funcionamiento del STM en modo corriente constante. La punta se mueve sobre la muestra con un lazo de realimentación al piezoeléctrico z, para obtener una corriente prefijada constante.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para estudiar el funcionamiento del STM y relevar la superficie de distintos materiales se utilizó el montaje de la figura 5. Se colocó el microscopio sobre un balde con arena y éste sujeto por elásticos para evitar que las vibraciones del piso generen ruido en la medición.

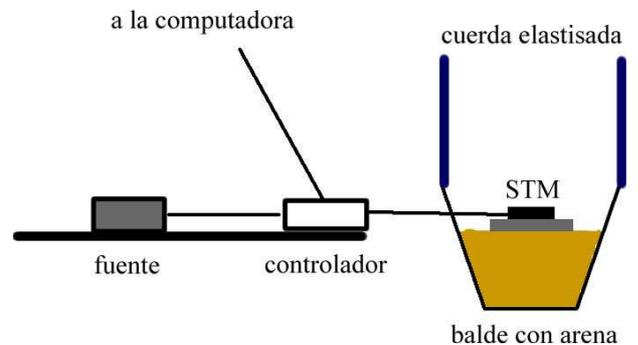


Figura 5. Disposición experimental del STM

Se colocó una punta metálica en una muesca ubicada en el cabezal del STM, dicho cabezal se mueve, debido a piezoeléctricos, sobre el plano y verticalmente a la muestra para obtener las imágenes de la misma (figura 6). Es importante manipular cuidadosamente la punta, dado que ésta debe ser lo más fina posible y cualquier roce o choque hará que la punta se dañe. La misma se manipuló con pinzas limpias, dado que cualquier pelusa o material extra a la punta va a interferir con la medición.

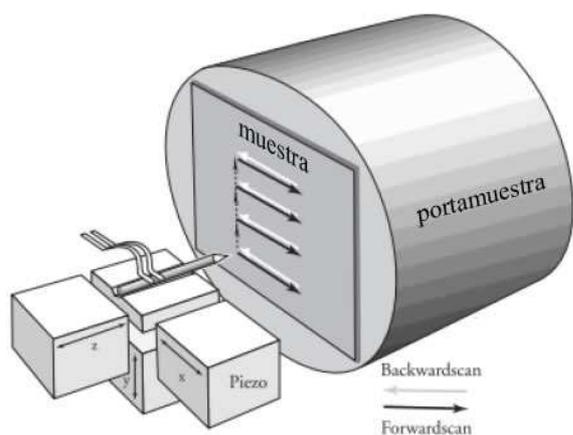


Figura 6. Representación esquemática de la punta del STM y la muestra.

La muestra a analizar se coloca sobre un portamuestras. Es importante que haya conducción eléctrica entre la superficie de la muestra y el portamuestras, dado que sino no circula corriente debido al efecto túnel no se va a poder medir; se puede utilizar pintura de plata y pintura de plata para asegurar la conducción.

Una vez colocada la muestra y la punta se puede acercar manualmente al portamuestras utilizando el software del microscopio. Si se acerca demasiado la punta va a chocar y probablemente quede dañada. Se puede controlar el acercamiento mirando por la lupa que cuenta el microscopio. Para lograr la corriente túnel se puede utilizar el acercamiento automático del software y el dispositivo ya está en condiciones para efectuar una medición.

En esta situación se determinaron los parámetros óptimos para obtener imágenes de las muestras.

Para realizar la punta de platino se utilizó el alicate provisto por el fabricante del STM. Si se desea que la punta sea lo más fina posible lo ideal es colocar el alicate a 45 grados y cuando se va a realizar el corte tirar del alicate y de la punta, como si se quisiese arrancar la punta.

La punta de tungsteno se pulió mediante un proceso electroquímico. Se sumergió la punta en una cuba que contenía una solución de hidróxido de potasio y un electrodo, la punta actuaba como el otro electrodo del circuito y se aplicó una diferencia de potencial.

A. Grafito

Se estudió una muestra de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Para obtener mejores resultados la muestra debe estar lo más lisa y limpia posible. Dado que este material tiene una estructura laminada, se utilizó cinta adhesiva para decapar una lámina de grafito, si no queda una lámina completamente limpia y lisa, se puede usar una pinza sin punta para planchar la muestra o para tratar de retirar los restos de la lámina anterior.

En primera instancia se trató de relevar una imagen topográfica de la superficie de la muestra de 500nm de lado. Se utilizó el modo de corriente constante con los parámetros por default; I-Gain=13, P-Gain=12 y una

velocidad Time/Line=0.36s. Estos parámetros determinan una velocidad de respuesta del lazo rápida, evitando que la punta choque contra cualquier rugosidad de la muestra, y que la punta se mueva sobre la muestra con suficiente tiempo para poder obtener una imagen de la topografía con buena resolución. El rango en z que se visualiza (Z-Range) es otro parámetro a controlar, en este caso se utilizó 200nm, ya que cuando se busca obtener la topografía del materia es posible que aparezcan grietas y se necesita un rango lo suficientemente amplio en z como para poder visualizarla.

Si se encuentra un sector de la muestra con una superficie que sea lo suficientemente lisa se puede hacer un análisis con más detalle, por ejemplo obtener una imagen de 66nm de lado y se puede seguir aumentando hasta una imagen con un lado mínimo de 0.97nm.

Para obtener imágenes con resolución atómica previamente se localizaron zonas lo más planas posibles. Luego se utilizó el microscopio en el modo de corriente constante. Se utilizaron los parámetros I-Gain=2, P-Gain=2 y Time/Line=0.06s. y se aumentó la corriente a 1.58nA. Se dejó un poco de lazo para evitar que la punta choque en caso de que muestra no sea completamente plana. Por otro lado el parámetro Time/Line se puso en el valor mínimo posible, dado que los átomos no se encuentran completamente quietos sino que estos tienen cierta vibración.

Se pudo relevar la topografía del grafito y también se pudieron observar estructuras periódicas cuyas longitudes coincidían con las esperadas para la estructura atómica de este material.

B. Oro

Para analizar la estructura microscopía de una superficie de oro se utilizaron muestras preparadas mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering). Esta técnica consiste en desprender átomos de un sólido del material a estudiar mediante el bombardeo de partículas energéticas, provocando que estos átomos se depositen sobre un portaobjetos de vidrio formando láminas delgadas. Estas muestras fueron montadas sobre un pequeño imán y pintadas en los bordes con pintura de plata a fin de garantizar la conducción eléctrica requerida.

Las mediciones de la estructura del oro se realizaron a escalas de 230nm y 61.5nm siendo en esta última donde se puede llegar a observar mejor la característica granular de la superficie. A estas escalas se eligió el modo corriente constante del STM configurado en 1nA.

Para ambas mediciones se configuró el STM con los valores I-Gain=11, P-Gain=11 y Time/Line=0.36s.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A. Grafito

En la figura 7 se puede observar una imagen de 500nm de lado, resultante del escaneo de una muestra de grafito con el STM. En el plano x-y se ve la superficie de la muestra y en escala de grises se representa la altura de la superficie. Los grises más claros indican mayor altura y los más oscuros más profundidad, para la figura 7, la máxima diferencia de altura es 31.4nm.

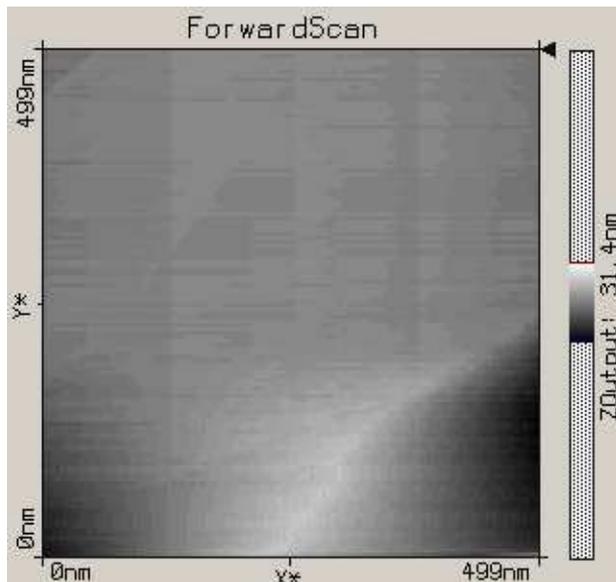


Figura 7. Imagen de la superficie del grafito medida en modo corriente constante.

El software también devuelve un perfil de la superficie escaneada como muestra la figura 8. Este modo permite seleccionar una recta en la imagen y obtener el perfil de altura de la misma.

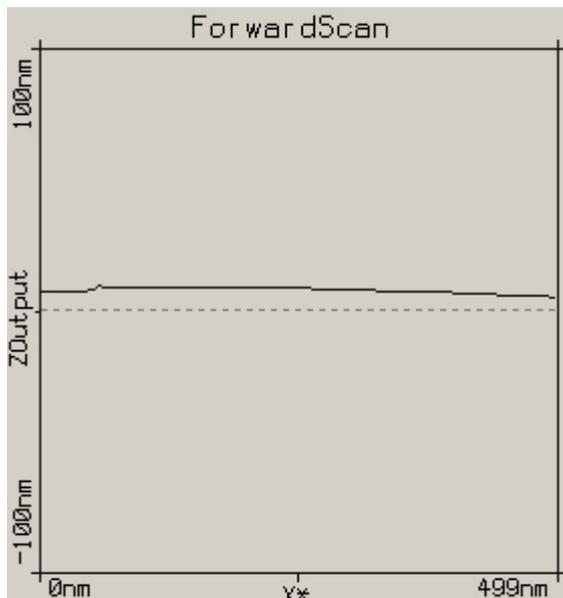


Figura 8. Perfil de altura sobre el eje x de la parte superior de la imagen figura 8.

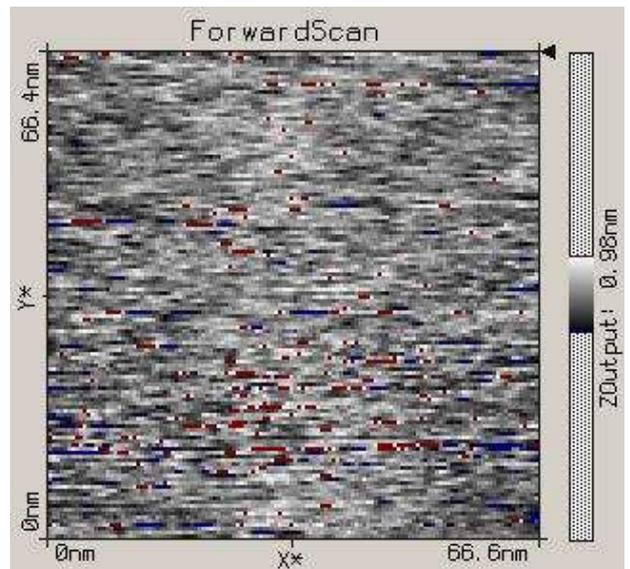


Figura 9. Imagen de 66nm de lado de una muestra de grafito utilizando una punta de platino

Las figuras 7 y 8 indican que en la parte superior del sector analizado de la muestra de grafito se encuentra bastante liso. En ese sector se realizó una medición extra en modo corriente constante para corroborarlo; como se ve en la figura 9, la diferencia de altura máxima entre un punto y otro solo es de 1nm en un cuadrado de 66nm de lado. Se consideró que esta zona es lo suficientemente plana para realizar mediciones en el modo corriente constante.

En la figura 10 se puede ver un esquema de los átomos de dos capas de grafito. Los átomos grises se ubican por encima de átomos de la capa inferior mientras que los blancos se encuentran en el centro del hexágono de la capa de abajo, la densidad electrónica de la muestra varía y cuando el STM hace un barrido obtiene diferentes corrientes túnel para cada sector, dado que la altura se mantiene constante.

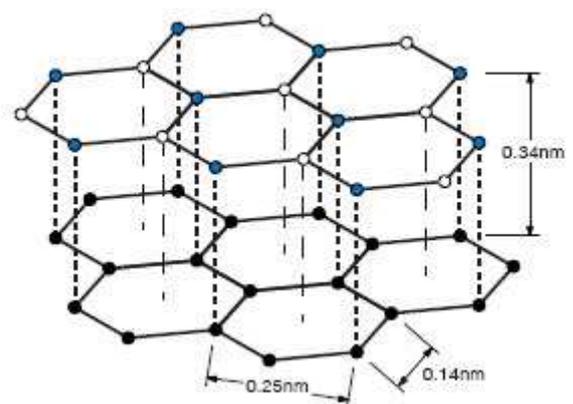


Figura 10. Esquema de los átomos de dos capas de grafito.

Se obtuvieron las figuras 11 y 12 al analizar la superficie en el modo altura constante. En ellas se ve una estructura periódica. En ambos casos al haberse utilizado el modo altura constante; lo que se representa en escala de grises es la corriente túnel medida.

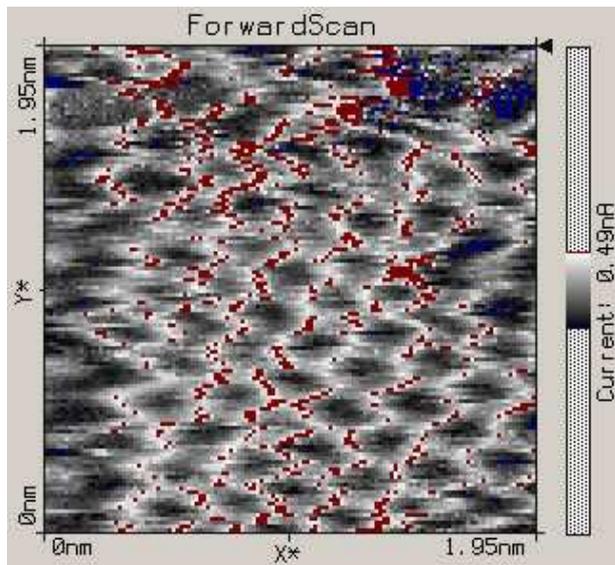


Figura 11. Superficie de una muestra de grafito medida en el modo corriente constante, imagen de 2nm de lado.

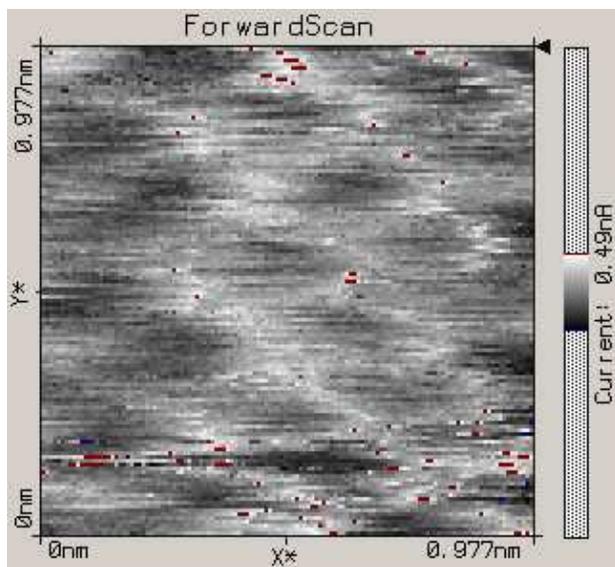


Figura 12. Superficie de una muestra de grafito medida en el modo corriente constante, imagen de 1nm de lado.

Para saber si se trataba de ruido, se midió el mismo sector pero una imagen tenía el doble de lado que la otra. Al ver que las estructuras periódicas se repetían pero con el doble de frecuencia y más pequeñas se interpretó como que se había logrado obtener el perfil electrónico de la muestra, también estas contaban con la longitud separación entre átomos esperada. Por otro lado midió nuevamente el mismo sector pero con la imagen rotada 90 grados y se observó que el patrón rotó de la misma manera.

Al analizar la figura 12 se obtuvo un valor de separación entre dos átomos “del mismo color” de $\sim 0.24\text{nm}$, dicho valor coincide con el valor tabulado.

Finalmente se reconstruyó en tres dimensiones la imagen bidimensional de la figura 12 a partir de su escala de grises, como muestra la figura 13.

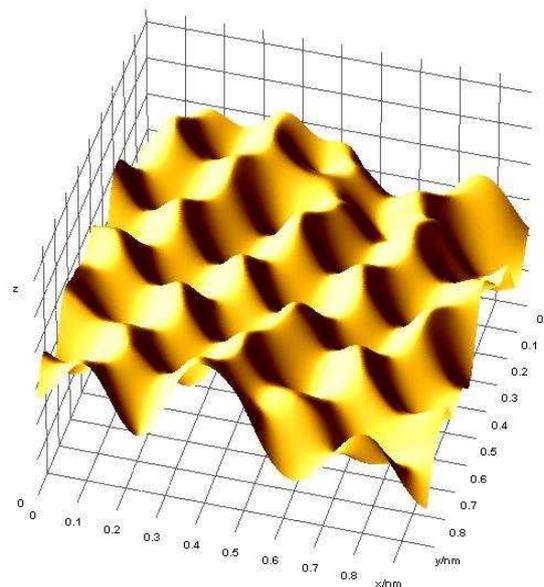


Figura 13. Representación tridimensional de la figura 12 (la escala vertical de esta imagen es cualitativa).

En la modelización tridimensional la escala en el eje vertical esta suavizada para hacer más comprensible la imagen y por ello su carácter cualitativo.

B. Oro

La medición inicial sobre la muestra de oro fue en una escala de 230nm, con un Z-Range de 25nm obteniendo la imagen que observa en la figura 14.

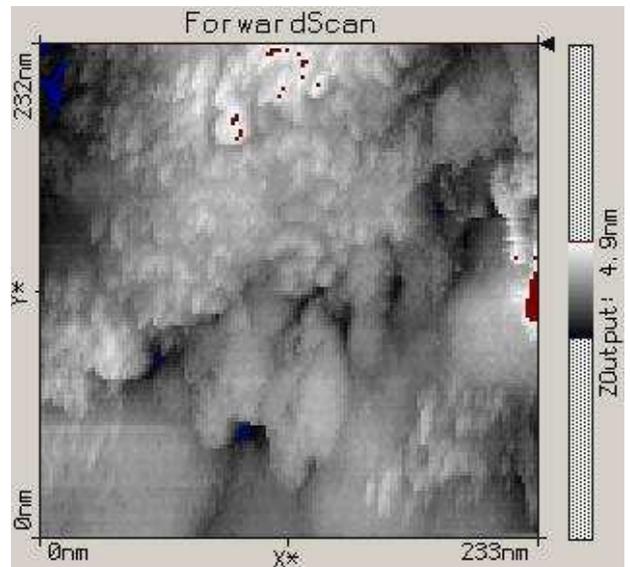


Figura 14. Superficie de una lamina de oro medida en modo corriente constante, imagen de 232nm de lado.

Se puede ver la existencia de formaciones irregulares de alturas de entre 5nm y 10nm cuyas superficies aparentan tener rugosidades. Para verificar esto se realizó otra medición ampliando una de estas zonas. Esta segunda medición fue de 61.5nm de lado y Z-Range de 12.5nm.

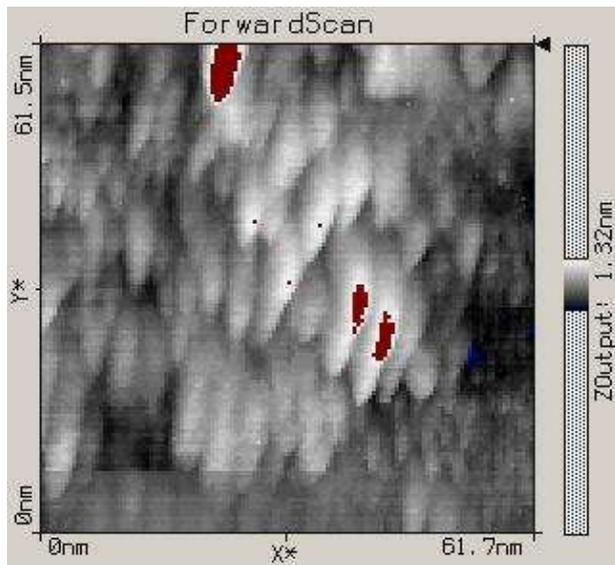


Figura 15. Superficie de una lamina de oro medida en modo corriente constante, imagen de 61.5nm de lado.

En la figura 15 se distinguen los granos individuales de la superficie de oro. El tamaño de estos granos es de aproximadamente 3-6nm de ancho y 10-13nm de longitud. De acuerdo al perfil representado en la figura 16, la altura de estos granos varía entre 0.5nm y 1nm.

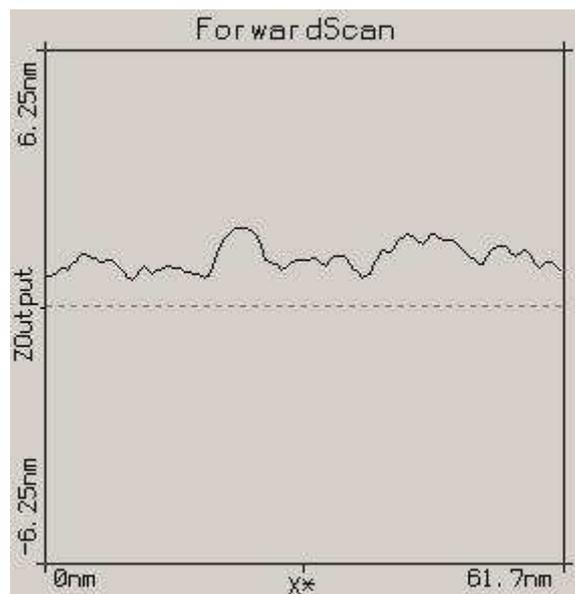


Figura 16. Perfil del eje X de la figura 15 para una lamina de oro medida a corriente constante .

Finalmente se reconstruyo en tres dimensiones la imagen bidimensional de la figura 15 a partir de su escala de grises, como muestra la figura 16.

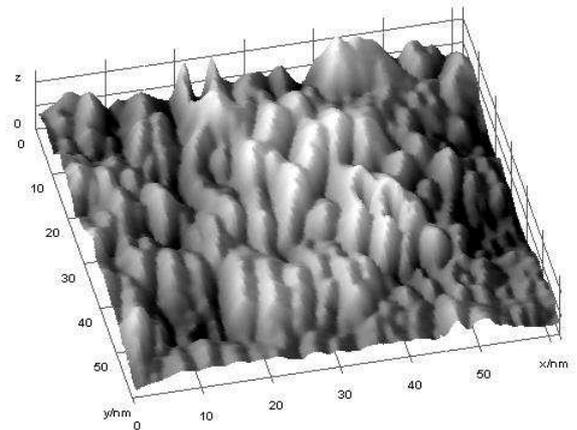


Figura 17. Representación tridimensional de la figura 15 (la escala vertical de esta imagen es cualitativa).

IV. CONCLUSIONES

Para las muestras de grafito pirolítico se logró obtener un perfil topográfico de la superficie en la medición de mayor escala, midiendo con el modo de corriente constante del STM una superficie de 500nm de lado. Se pudo identificar rasgos como grietas, desniveles o escalones en algunos casos. También se utilizó para encontrar la mejor región para una medición de 66nm de lado y finalmente 2nm y 1nm. En estas últimas mediciones con resolución atómica se empleó el modo de altura constante en el STM y se pudo observar la estructura atómica de la muestra, pudiendo medir la distancia entre los dos átomos mas próximos no consecutivos de un hexágono de grafito obteniendo un valor aproximado de 0.24nm, resultado que no presenta diferencias significativas con el valor tabulado.

En cuanto al oro se logro obtener imágenes a escalas de 230nm y 60nm en las que se observa la granularidad característica de la muestra generada por pulverización catódica y se pudo medir el tamaño aproximado medio de dichos granos.

V. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Práctica de Microscopio de Efecto Túnel, Laboratorio 5, Departamento de Física, UBA.
- [2] R. Eisberg (J. Wiley and Sons), *Fundamentos de Física Moderna*, Limusa, Méjico, 1973
- [3] EasyScan STM system manual, Nanosurf AG, 1998