

Microscopía de efecto túnel en superficies de grafito y oro.

Ivan Eduardo Paganini, Andres Daniel Perez

Laboratorio 5, Departamento de Cs. Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA,
Argentina. Mayo 2011.

Profesora: Andrea Bragas

En el presente trabajo se estudió el funcionamiento de un microscopio de efecto túnel. Se analizaron dos tipos de muestras, grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y una lámina de oro depositada sobre vidrio, la cual se fabricó con la técnica de sputtering. Se analizaron los parámetros adecuados para relevar la topografía de las superficies de las muestras. En el grafito se observaron estructuras periódicas, las cuales corresponden con la estructura atómica característica del material. En el caso del oro se divisaron los granos del material.

Marco teórico

El microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en ingles) fue desarrollado por Binnig y Rohrer en 1982 (IBM Zurich). Fue el primer instrumento capaz de generar imágenes con resolución atómica (lateral y vertical) de superficies, y es parte de una familia de microscopios de sonda local o campo cercano (SPMs).

Su característica principal, es que la distancia de trabajo es menor que la longitud característica de la interacción (campo cercano).

En cuanto a su funcionamiento, se acerca una punta metálica a la superficie de la muestra, que también debe ser conductora, y se aplica una tensión entre ambas. Debido al efecto túnel, se establece una corriente cuando la muestra y la punta están a unas pocas distancias interatómicas, cuya intensidad es extremadamente sensible a la distancia punta-muestra. Con actuadores piezoeléctricos se barre la muestra y las variaciones de corriente o de señal al piezoeléctrico se asocian a la topografía de la misma.

Efecto Túnel:

La función de onda ψ que describe el estado de un electrón, de energía E y masa m , en mecánica cuántica cumple la ecuación de

Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{x})\psi \quad [1]$$

En el caso unidimensional, separando la parte espacial de la temporal, obtenemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad [2]$$

Para un potencial de barrera en el eje z , como muestra la figura 1, la solución a la ecuación 2 es:

$$\begin{aligned} \psi(z) &= \psi(0)e^{\pm ikz} \text{ si } E > U \\ \psi(z) &= \psi(0)e^{-\kappa z} \text{ si } E < U \end{aligned} \quad [3]$$

$$\text{con } k = \frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar} \text{ y } \kappa = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$$

Donde κ es la constante de decaimiento. Entonces existe probabilidad no nula (que decae como $e^{-2\kappa z}$) de observar un electrón, aún en la zona donde clásicamente no está permitido. ^[1]

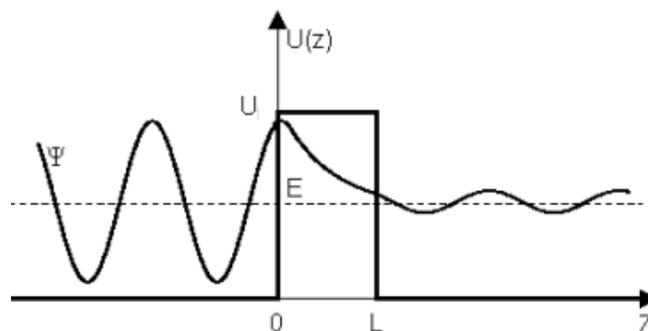


Figura 1: Ejemplo de un potencial de barrera finito (U) unidimensional y la función de onda ψ para un electrón de energía $E < U$.

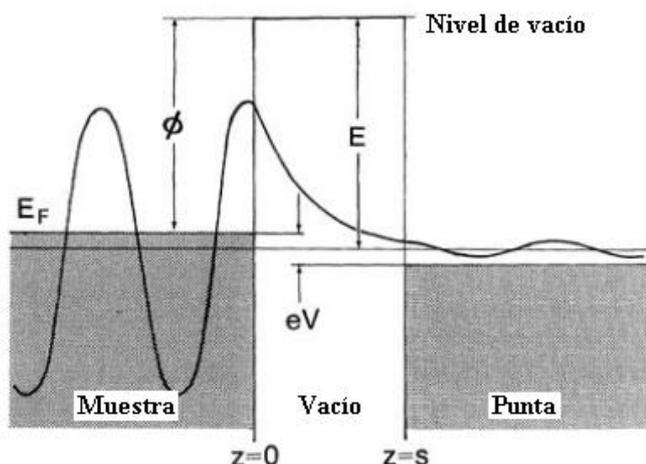


Figura 2: Esquema de la unión metal (muestra) – vacío – metal (punta) para el STM.

Resolución espacial:

Para el STM, consideramos una unión metal-vacío-metal, como se muestra en la figura 2.

La función trabajo Φ se define como la energía mínima requerida para remover un electrón al nivel de vacío. Despreciando la excitación térmica, la energía de Fermi E_F es el límite superior de los estados electrónicos ocupados del metal. Entonces, si el nivel de vacío es 0, $E_F = -\Phi$. Suponiendo que las funciones trabajo de la punta y la muestra son iguales, los electrones pueden tunear de la muestra a la punta y viceversa con la misma probabilidad, sin flujo neto. Por lo tanto se aplica una tensión de polarización V , o bias.

Se asume que dicha tensión es mucho menor que la función de trabajo, $eV \ll -\Phi$. Por lo tanto, los niveles de energía de los electrones que pueden tunear, tiene energía E_N cercana a la energía de Fermi, $E_N \approx -\Phi$. La probabilidad de un electrón de tunear a la punta en $z=s$ es proporcional a $e^{-2\kappa s}$ con:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} = 0,5\sqrt{\Phi(eV)}\text{\AA}^{-1} \quad [4]$$

Para valores típicos de la función de trabajo para los metales (4eV):

$$\kappa \approx 1 \text{\AA}^{-1} \quad [5]$$

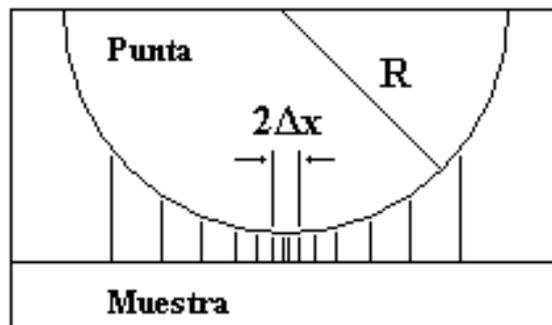


Figura 3: Representación del tuneo entre una punta esférica y la muestra, para mostrar la resolución espacial.

Con lo cual, las corrientes en un STM caen 1 orden de magnitud cada $1\text{\AA}=0,1\text{nm}$ de distancia. Este hecho le brinda gran sensibilidad vertical y resolución lateral. Se puede demostrar, considerando una punta esférica y que la corriente túnel es proporcional a $|\psi|^2$, que la corriente en un punto corrido Δx del centro a $x=0$ es:

$$I(\Delta x) = I_0 e^{\left(-2\kappa \frac{\Delta x^2}{2R}\right)} \quad [6]$$

Para valores típicos, $\kappa \approx 1\text{\AA}^{-1}$ y $R \approx 100\text{\AA}$, la corriente cae un orden de magnitud para $\Delta x \approx 14\text{\AA}$, lo que asegura la resolución lateral para todo SPM.^[2]

Modos de operación:

Existen dos modos de operación de un STM: altura constante (CHM) y corriente constante (CGM). La elección depende de cuán plana es la muestra y/o cuán grande sea el barrido necesario.

Para el modo a altura constante se adquieren los cambios en la corriente túnel, como se muestra en la figura 4.

Para el modo CGM, como se muestra en la figura 5, la corriente se mantiene constante mediante un lazo de realimentación, el cual la mide punto a punto y la compara con el valor prefijado (típicamente 1nA). Si difieren, el lazo trata de eliminar la diferencia aplicando una tensión al piezoeléctrico, corrigiendo su posición.

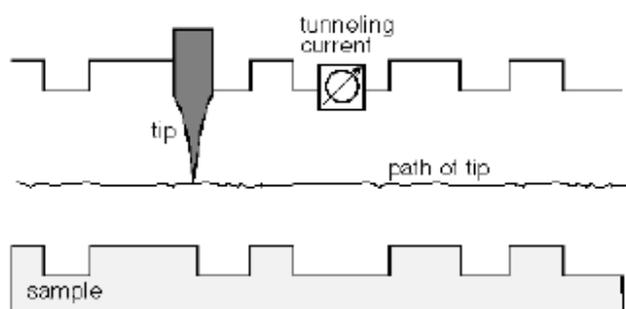


Figura 4: Esquema del modo de operación a altura constante. La señal que se recoge es la corriente túnel.

Existen dos parámetros que determinan la velocidad de respuesta del lazo: la ganancia integral (I-gain) que determina la velocidad a la que el lazo reacciona a las desviaciones y la ganancia proporcional (P-gain) que determina cuan fuertemente reacciona el lazo a las desviaciones.

En el modo altura constante, se desactiva la reacción del lazo o se lo deja con poca respuesta para evitar choques, situando los parámetros en valores bajos, por ejemplo P-gain=0, I-gain=2).

En el modo corriente constante, los parámetros del lazo se sitúan en valores altos, por ejemplo P-gain=13, I-gain=12.^[3]

Grafito altamente orientado (HOPG):

Los átomos de grafito se disponen de manera hexagonal, formando una red, como un panal de abejas. En la figura 6 se muestra un esquema de dos capas de grafito, en la cual, los vértices de los hexágonos representan los átomos.

En la capa superior, los átomos grises son los que se ubican justo por encima de un átomo de la capa inferior, mientras que los átomos blancos, proyectados sobre el mismo plano, se ubican en el centro del hexágono inferior. Entonces la conductividad eléctrica de la superficie varía localmente, al igual que la señal recibida por el STM, percibiendo los átomos blancos como más altos.^[4]

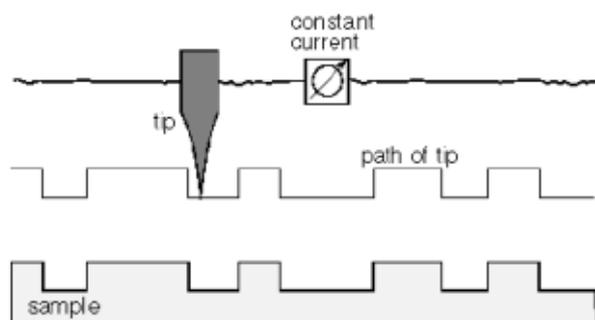


Figura 5: Esquema del modo de operación a corriente constante. La señal que se recoge es la tensión del piezoeléctrico.

Sputtering:

En la técnica de sputtering o pulverización catódica, mediante el bombardeo de iones sobre un material sólido denominado blanco, se produce la eyección de átomos del material. Dichos átomos colisionan sobre un sustrato, depositándose sobre el.

Todo el proceso se realiza dentro de una cámara de vacío, en la cual, se extrae el aire y se lo reemplaza por gas argón a baja presión. Posteriormente, se aplica alto voltaje, ionizando el gas argón. La superficie del blanco es bombardeada por los iones transfiriendo su energía cinética. Estos átomos son expulsados hacia la superficie del sustrato donde se condensan y se depositan en una película delgada.^[5]

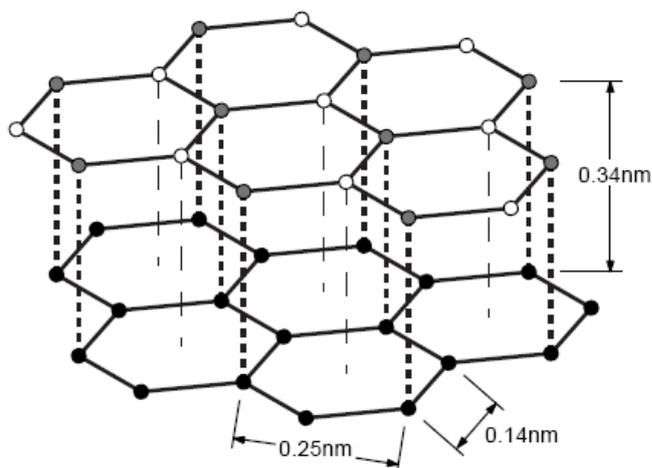


Figura 6: Esquema de la distribución de los átomos de dos capas de grafito

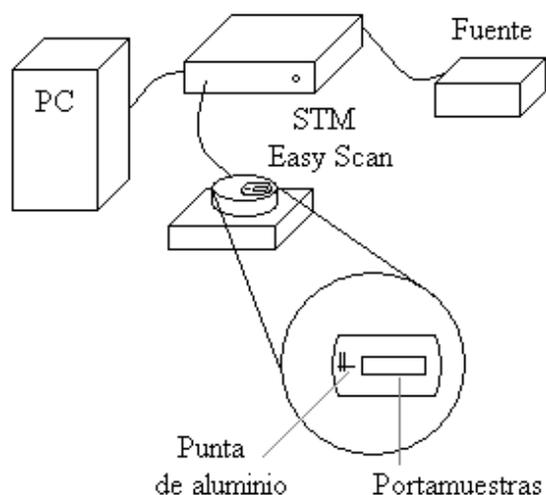


Figura 7: Dispositivo experimental para el STM.

Descripción experimental

Dadas las características del instrumental y de lo que se pretendió medir, fue importante trabajar siguiendo con minuciosidad todos los detalles referidos a los modos de preparación de la experiencia.

Se utilizó un microscopio de efecto túnel EasyScan STM. El microscopio se encuentra conectado a una computadora donde el software del microscopio procesa la información de la medición, como se muestra en la figura 7.

A su vez, el microscopio debía ser ubicado sobre un dispositivo que amortiguase las vibraciones del entorno, ya que cualquier perturbación tendría efectos considerable sobre mediciones a escala nanométrica. El dispositivo en cuestión consiste en un balde lleno de arena suspendido con 4 sogas elásticas tensas, como se presenta en la figura 8. Mediante la utilización de niveles circulares se buscó regular el estiramiento de las sogas para que el microscopio se encuentre lo más llano posible.

Medición de la superficie de grafito:

Para la medición de una muestra de grafito se hizo uso de puntas de

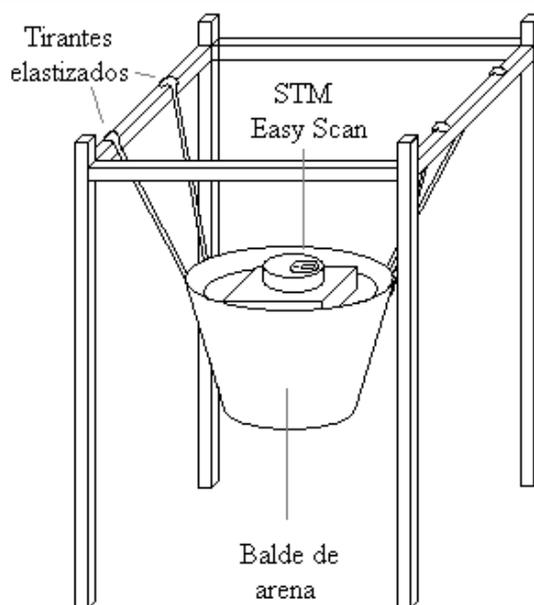


Figura 8: Dispositivo experimental para el STM, junto con el sistema de amortiguamiento.

platino. Para fabricar una punta se sujeta con pinzas un alambre, se corta un segmento con otra pinza (5mm aproximadamente). Luego se reutiliza la pinza de corte sobre un extremo del segmento. El corte se realiza con la pinza lo más oblicua posible al segmento, el corte no debe ser limpio sino más bien a partir de un tirón. Es importante que las pinzas hayan sido lavadas previamente con alcohol y no manipular nada con las manos.

Una vez preparada la punta, esta es transportada con pinzas hacia el microscopio, donde se la emplaza para que quede sujeta por unas tiras metálicas.

Se hizo uso de muestras ya preparadas y se eligió aquella que presentase menor cantidad de irregularidades. Las muestras consisten en una delgada capa de grafito apoyada sobre una superficie circular metálica. Para eliminar algún tipo de suciedad se realiza un decapado de la muestra con cinta adhesiva, esto se debe hacer pocas veces dado que el paso de la cinta levanta zonas de la superficie del grafito, luego se puede alisar la muestra con el revés de alguna pinza chata.

El círculo metálico se unió con un imán a otro cilindro metálico,

llamado portamuestras, que está diseñado para ser ubicado en el microscopio. Se corroboró con un multímetro que la muestra y el cilindro en su conjunto condujesen corriente.

Contrario a lo que se podría esperar, no es la punta la que se mueve para hacer un barrido sino que es la muestra. El portamuestras tiene las dimensiones para entrar en una cavidad donde puede ser manipulado por posicionadores que funcionan con piezoeléctricos y así tener un desplazamiento preciso en los tres ejes.

Inicialmente la muestra se ubicó manualmente lo más cerca posible de la punta, se requiere un alto grado de cuidado en el proceso, dado que chocar la muestra con la punta implica dañar la punta y reducir su nivel de definición (lo que usualmente deviene en tener que reemplazarla y empezar el montaje nuevamente). En esta labor el uso lupas para los pasos finales se vuelve necesario. Luego, utilizando el mecanismo de desplazamiento del microscopio se realizó un acercamiento controlado mediante el software del instrumento.

Una vez lograda una distancia óptima a la muestra (se tiene corriente de tuneleo y no se choco la punta), se determinaron los parámetros apropiados para iniciar un barrido extenso de la muestra. El barrido inicial se realizó a corriente constante en un área de alrededor de 400nm de lado, el P-gain se ajusto a 12, el I-gain a 13, Time/Line 0,25segs (el tiempo que tarda en barrer una línea se vinculara con el tiempo que dispondrá el mecanismo para responder a las variaciones de altura) y la corriente se fijo en 1nA. También se ajustó el Z-Range que determina entre que valores se va medir la altura, para la medición inicial se trabaja con 200nm de rango.

Realizado un barrido global se buscó una región que presente pocas variaciones de altura y que estas sean relativamente suaves, se quiere evitar

picos o pozos que produzcan un choque con la punta. El siguiente barrido se concentra en una zona relativamente segura para ir aumentando la resolución de la medición sin chocar la punta. Recortes en regiones más llanas permiten reducir el rango de la altura, lo que implica que se trabajara con escalas más finas y por ende más precisas.

Una vez llegado a una región de alrededor de 10nm de lado, se cambiaron los parámetros conforme a una medición más precisa en un área altamente plana. Se pasó de corriente constante a altura constante, P-gain e I-gain pasan a valer alrededor de 2, Time/Line se ajusta a 0,06segs. (la velocidad alta de barrido permite reducir el efecto de las fluctuaciones térmicas) se aumentó el Set Point de corriente a 2nA. Progresivamente se fue delimitando regiones más acotadas hasta obtener imágenes que puedan ser comparables con aquellas que se tienen de referencia en el manual de uso o estudios previos.

Medición de muestras de oro:

En este caso las puntas requeridas son de tungsteno. La preparación se realizó a partir de una punta preexistente que fue sometida a un proceso de pulido electroquímico. El proceso consiste en sumergir, no en su totalidad, la punta en KOH. Del lado no sumergido la punta se encuentra sujeta a un cátodo-ánodo cuyo otro extremo se encuentra sumergido en KOH y rodeando la punta. El proceso de electrólisis va disolviendo la punta, comenzando por las irregularidades superficiales donde se concentra la corriente. El proceso es alimentado y regulado por un controlador Park Scientific Instruments TE-100 STM Tip Etcher, que tiene un voltaje máximo de 20V y se regula con una perilla, la corriente es alterna. A su vez el controlador tiene una corriente de corte, tal que el proceso concluya cuando el

circuito formado tenga una corriente inferior a esta. Se trabajó con una corriente de corte de 0A y 70% del voltaje máximo. Luego la punta sería sumergida en alcohol etílico.

La preparación de la muestra requirió el cortado de vidrio. El lavado de las piezas de vidrio cortadas se realizó sumergiéndolas en agua desionizada dentro de una placa sellada con parafilm. La placa luego se ubicó en una maquina que la haría vibra por 15 minutos. El proceso se repitió reemplazando el agua.

Luego las piezas de vidrio se colocaron dentro de la cámara de vacío de la maquina de sputtering Kurt J. Lester 108 Sputter Coater. Se prepararon distintas muestras sometidas durante 100, 200 y 300 segundos al proceso de sputtering. Finalmente los vidrios se pegaron a los círculos metálicos (previamente se limpiaron con acetona) y se enmarcaron con pintura de plata para garantizar la conductividad de las muestras.

Concluido el proceso de preparación se realizó el montaje análogo al del caso del grafito, alterando los parámetros según sugiere el manual de uso: GapVoltage: 0,4V.

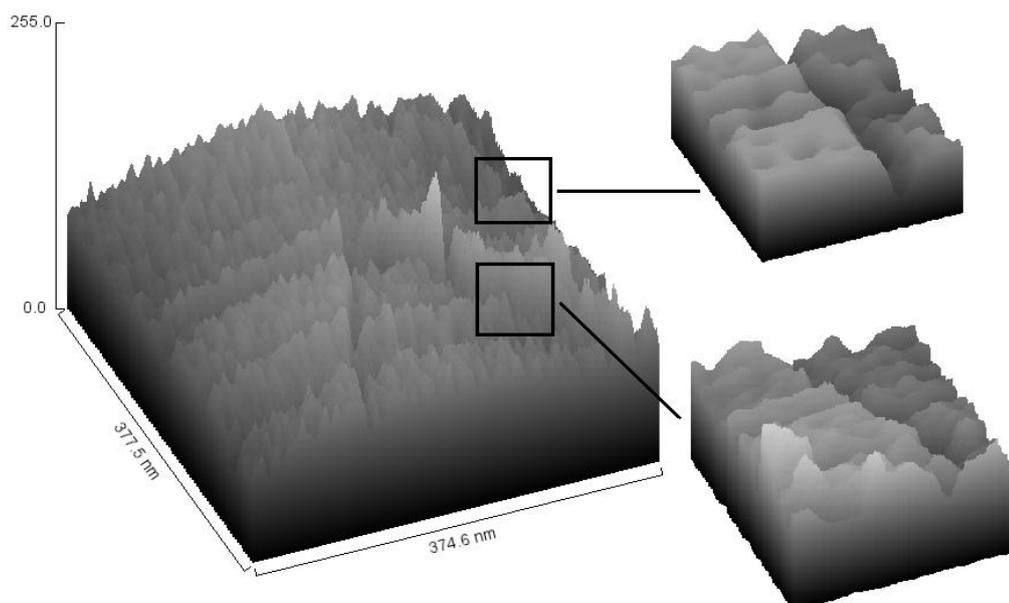


Figura 10: Representación tridimensional de la imagen de la figura 9., junto con dos detalles de las grietas.

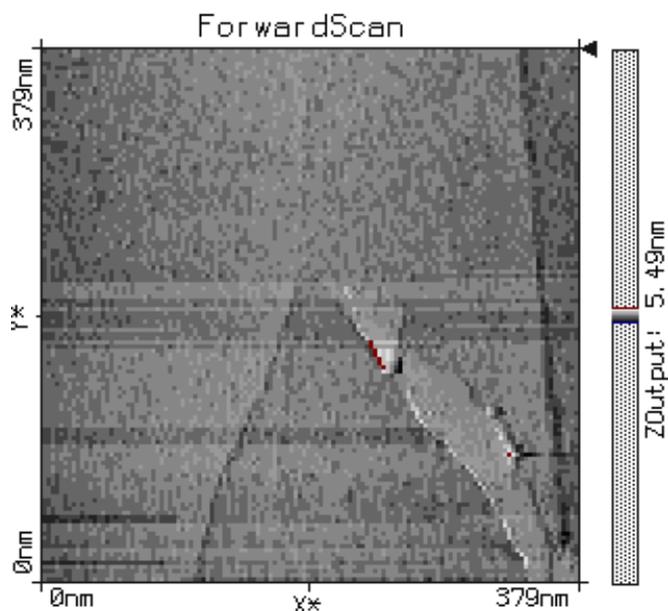


Figura 9: Superficie de grafito relevada con el STM en modo corriente constante.

Resultados

Grafito altamente orientado (HOPG):

En la figura 9 se muestra una representación bidimensional de la superficie del grafito, relevada con el STM en modo corriente constante. El color más claro se corresponde con un área de mayor altura.

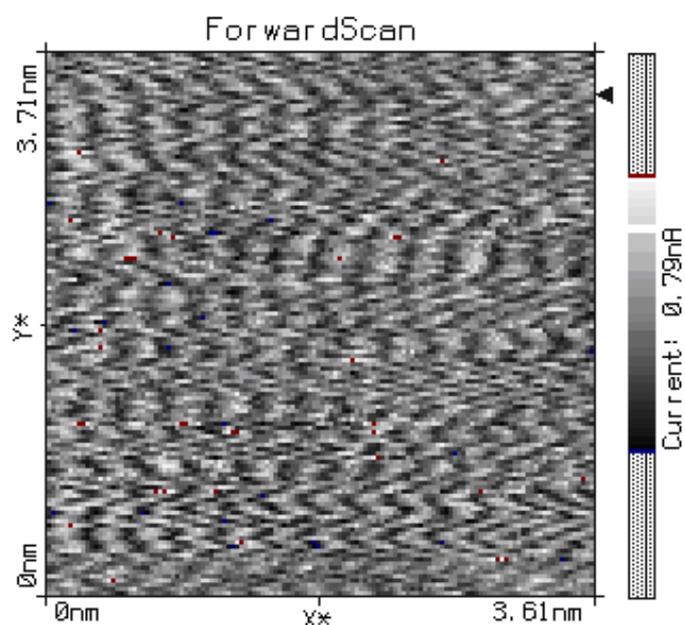


Figura 11: Superficie de grafito relevada con el STM en modo altura constante.

Se pueden divisar varias grietas, una en forma de V invertida, y otra grieta lineal a la derecha de la imagen. En la figura 10, se muestra una reconstrucción en tres dimensiones de la superficie de la figura 9 y el detalle de las grietas.

En la figura 11 se muestra una imagen de la superficie del grafito de 3,61nm de lado. La imagen relevada con el STM para este rango se realizó a altura constante, por lo tanto, lo representado en la imagen, es las variaciones de la corriente túnel. Notamos que las zonas claras y oscuras comienzan a presentar estructuras periódicas, las cuales corresponden a la estructura atómica del material., aunque hay que tener en cuenta que la medición resultó ruidosa.

En la figura 12 se presenta una imagen de la superficie del grafito de 1.38nm de lado, la cual corresponde a una sección de la figura 11. También se presenta en la figura dos esquemas de la estructura hexagonal del grafito sobre la imagen relevada. En cada una de las figuras, para asegurar que las estructuras divisadas fuesen parte de la

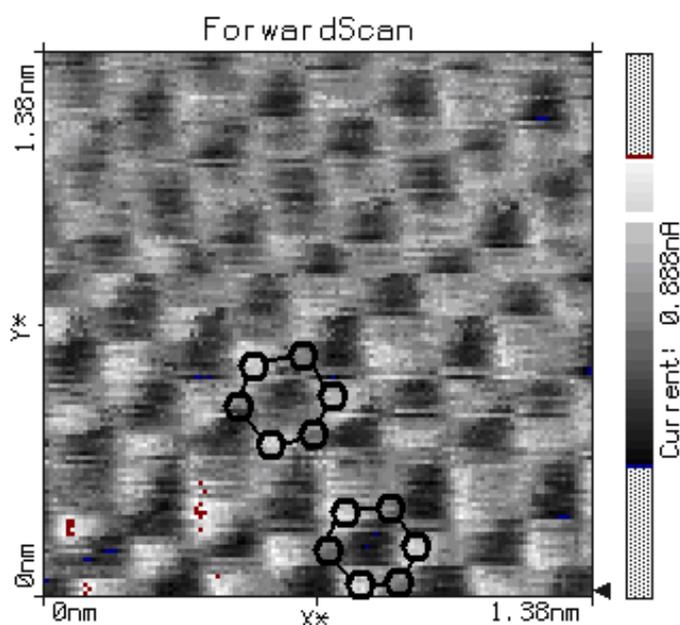


Figura 12: Superficie de grafito relevada con el STM en modo altura constante. Se muestran también dos esquemas de la estructura hexagonal del grafito.

topografía de la muestra y no producto de ruido, se rotó el área barrida por la punta, hallando patrones similares a los mostrados, pero con el ángulo del patrón modificado.

En la figura 13, se muestra una representación en tres dimensiones de la imagen de la figura 12.

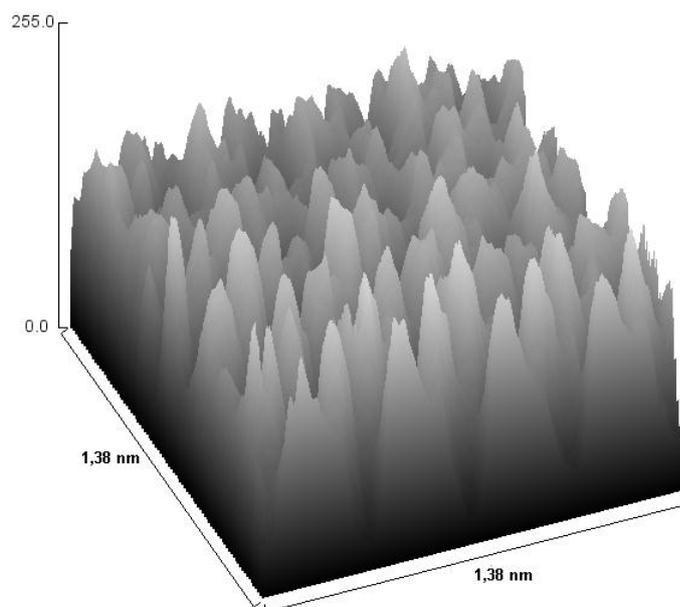


Figura 13: Representación tridimensional de la imagen de la figura 12.

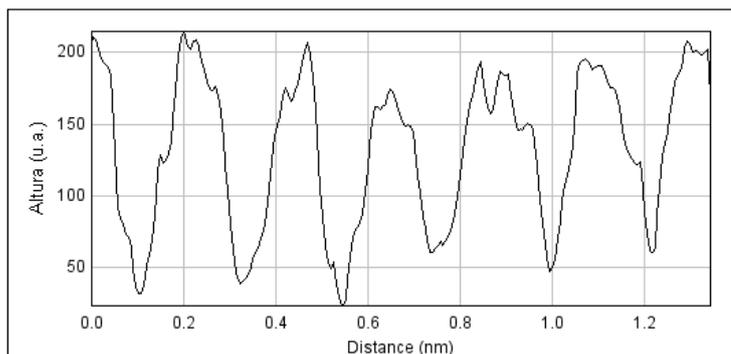


Figura 14: Gráfico de la altura en función de la distancia. Perfil correspondiente a la imagen de la figura 12.

En la figura 14, se muestra un gráfico de la altura en función de la distancia. Dicho gráfico corresponde a un corte longitudinal de la figura 12, en la cual, la distancia entre los mínimos es de aproximadamente 0,25nm.

Se midió la distancia entre las estructuras periódicas mostradas en la figura 12, y teniendo en cuenta estos datos, se obtuvo que la distancia es de $(0,23 \pm 0,3)\text{nm}$ (como error se tomó en cuenta el desvío estándar del conjunto de datos). Dicho valor, no presenta diferencias significativas con respecto al valor esperado de 0,25nm. Por lo tanto, concluimos que la imagen relevada posee resolución atómica

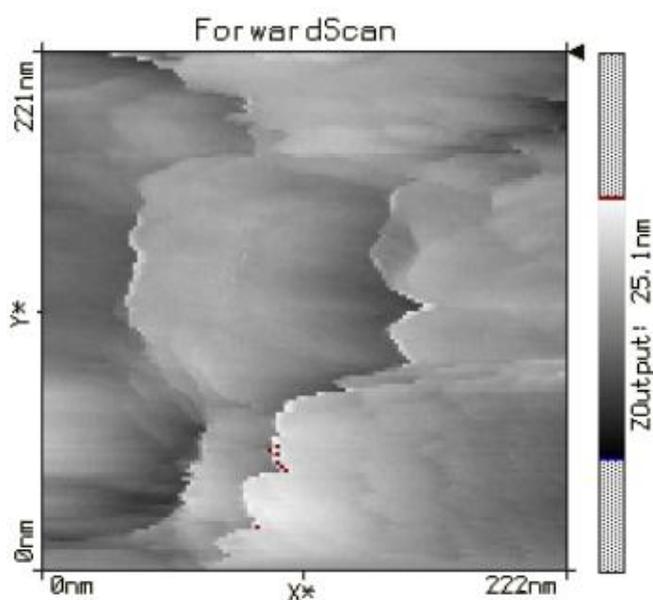


Figura 15: Superficie de oro relevada con el STM en modo corriente constante.

Lámina de oro:

En la figura 15 se muestra una representación bidimensional de la superficie de la lámina de oro (realizada mediante la técnica de sputtering, durante 200 segundos) relevada con el STM a corriente constante, para un área de 222nm de lado.

Posteriormente se disminuyó el rango, y se reveló una superficie de 109nm de lado, en modo corriente constante. Dicha imagen se muestra en la figura 16.

En la figura 16 se pueden discernir estructuras alargadas, que también fueron observadas en distintos barridos de la muestra, para diferentes rangos. Dichas estructuras, pueden relacionarse con los granos de oro que se esperan en las láminas formadas con la técnica de sputtering.

Las dimensiones de dichos granos fue alrededor 25nm. En la figura 17 se muestra una representación tridimensional de la figura 16 junto con un detalle del área remarcada, y en la figura 18 se muestra un perfil graficando las dimensiones de los granos.

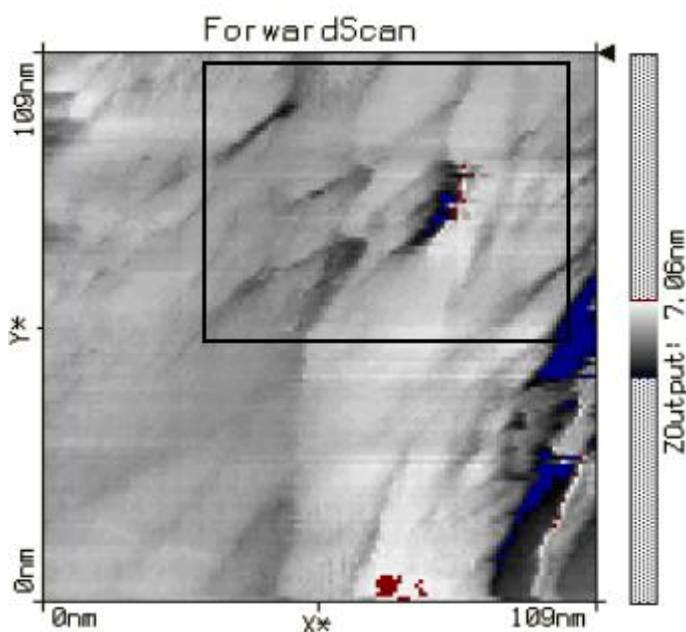


Figura 16: Superficie de oro relevada con el STM modo corriente constante, correspondiente a un acercamiento de la figura 15. Se marca la zona donde se divisan los granos de oro.

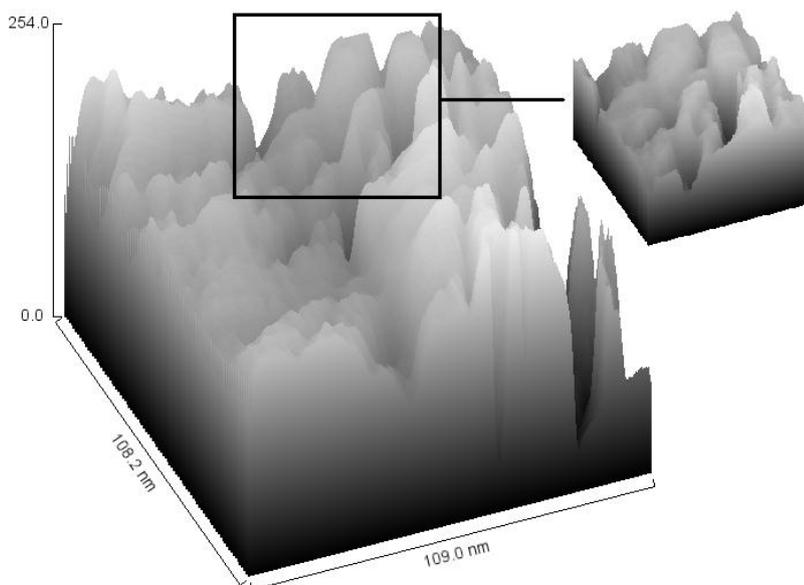


Figura 17: Representación tridimensional de la imagen de la figura 16, junto con el detalle de los granos de oro.

Notamos también que la resolución o el rango alcanzado no es el esperado. Esto se debe a la punta de Wolframio utilizada, la cual fue golpeada accidentalmente en el proceso de fabricación y no repulida por falta de tiempo. Por lo tanto se podría mejorar la resolución de las imágenes de las láminas de oro repitiendo el proceso de pulido electrolítico, para mejorar las imágenes de la lámina de oro.

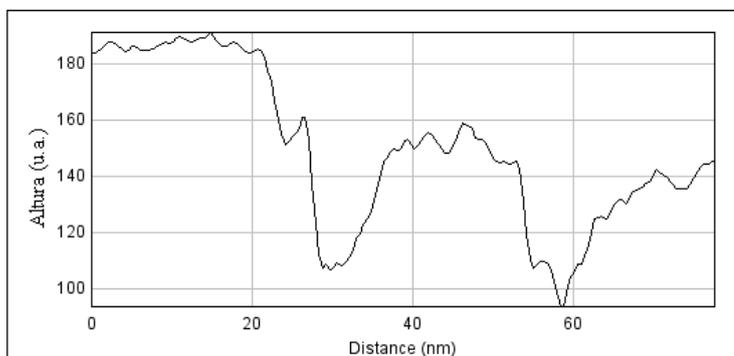


Figura 18: Gráfico de la altura en función de la distancia. Perfil correspondiente a los granos de la imagen de la figura 16.

Conclusión

En el trabajo se obtuvieron imágenes con resolución atómica, identificando la estructura hexagonal característica del grafito. Se midió la distancia entre dos átomos no consecutivos de un hexágono, dando como resultado $(0,23 \pm 0,3)\text{nm}$, valor que no presenta diferencias significativas con el esperado.

En cuanto al oro, se lograron discernir estructuras alargadas de alrededor de 25nm de longitud que pueden relacionarse con los granos de oro que se esperan en las láminas formadas con la técnica de sputtering.

A partir de los resultados se puede concluir que se pueden obtener imágenes de gran precisión y alta definición. Sin embargo, para obtener resultados óptimos se requiere un cierto nivel de pericia con el manejo del instrumental. Dado que los errores se magnifican por las escalas, el montaje se puede caracterizar como sumamente delicado. Esto resulta particularmente determinante en el caso de las puntas que pueden quedar dañadas tanto en el proceso de preparación como durante la misma medición. Dichos daños tienen

como consecuencia desde una pérdida significativa en la calidad de la imagen hasta la incapacidad absoluta de obtener alguna medición. A su vez el manejo de los parámetros durante la medición requiere cierta práctica para poder obtener los resultados esperados.

Se ha podido hacer un análisis a partir de los resultados obtenidos, pero por lo mencionado, el tiempo resulto insuficiente para realizar análisis más extensos y minuciosos, por ejemplo como varían las muestras de oro en función del tiempo que fueron expuestas al proceso de sputtering. En el caso de las mediciones de la muestra de oro resultó particularmente explícito la merma en la calidad de la foto a partir del daño de la punta.

Referencias

- [1] Introduction to Quantum Mechanics, Griffiths, David J. Prentice-Hall Inc. New Jersey, 1995.
- [2] C. Julian Chen. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford Univ Press, 1993.
- [3] Microscopio de Efecto Túnel (STM). Cátedra Laboratorio 5, FCEyN, UBA.
- [4] Manual EasyScan STM system manual, Nanosurf AG, 1998. www.nanosurf.com
- [5] Sputtering basics. heraeus-targets.com/en/technology/_sputteringbasics/sputtering.aspx