



***Facultad
de
Ciencias***

**Microscopía de efecto túnel para el estudio
de nanoestructuras con resolución atómica
(Scanning Tunneling Microscopy for the
study of nanostructures with atomic
resolution)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

Autor: Nuria Martínez Trueba

Director: César Moreno Sierra

Septiembre - 2022

Agradecimientos

A Goyo y Odila, por vuestro amor imperecedero.

A mi tutor, César Moreno, por todo lo que me ha enseñado durante este proceso.

Resumen

En este trabajo de fin de grado se exponen las ideas clave para la comprensión de los fundamentos de un microscopio de barrido de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM). Además, se hace un repaso de las partes más importantes que lo componen, así como de los principales aspectos técnicos necesarios para su funcionamiento. También, se analizan distintos resultados obtenidos al escanear una superficie de grafito pirolítico altamente orientado (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG).

En primer lugar, se realiza una introducción que permite entender el principio de funcionamiento de un STM. Después, se realiza una síntesis de los aspectos teóricos más relevantes, como el efecto túnel, el modelo de Bardeen para el tunelamiento o los dos modos de escaneo (corriente constante y altura constante). Se incluye una sección sobre el grafito, que será importante para el análisis de las imágenes STM. A continuación, se indican los componentes del dispositivo experimental con el que se ha trabajado. Se explican brevemente aspectos técnicos, tales como el efecto piezoeléctrico, la preparación de la punta del STM, el control de retroalimentación o la representación de datos y el procesamiento de imagen. Posteriormente, se pasa a analizar el proceso de escaneo de muestras con el STM. Luego, se muestra el procesamiento de las imágenes obtenidas en el laboratorio. Para terminar, se presentan los resultados de la calibración del STM, así como los obtenidos mediante espectroscopía de barrido de efecto túnel.

Palabras clave: STM, Efecto Túnel, Superficies, HOPG.

Abstract

This dissertation presents the key ideas for understanding the fundamentals of a Scanning Tunneling Microscope (STM). In addition, we will review the most important parts of the STM, as well as the main technical aspects necessary for its operation. Also, different results obtained by scanning a surface of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) are analyzed.

First, an introduction allows us to understand the principle of operation of a STM. Then, we can see a synthesis of the most relevant theoretical aspects, such as the tunnel effect, the Bardeen model for tunneling or the two scanning modes (constant current and constant height). A section on graphite is included, which will be significant for the analysis of STM images. Then, we can find the components of the experimental device that we have used. Technical aspects such as the piezoelectric effect, STM tip preparation, feedback control or data representation and image processing are briefly explained. Subsequently, the scanning process with the STM is analyzed. Then, we can learn about the image processing. Finally, the results of the STM calibration are presented, as well as those obtained by scanning tunnelling spectroscopy.

Key word: STM, tunnelling, surfaces, HOPG.

Índice general

1. Fundamentos STM	5
1.1. Introducción al STM	5
1.2. Efecto túnel	8
1.3. Modelo de Bardeen para el tunelamiento	11
1.3.1. Aproximación dependiente de la energía del modelo de Bardeen . .	13
1.3.2. Aproximación Tersoff-Hamann del modelo de Bardeen	14
1.4. Modo corriente constante y modo altura constante	15
1.5. Grafito	17
2. Aspectos técnicos	19
2.1. Dispositivo experimental	19
2.2. Efecto piezoeléctrico	21
2.3. Preparación de la punta	22
2.4. Control de retroalimentación	24
2.5. Representación de datos y procesamiento de imagen	25
3. Adquisición y análisis de datos	29
3.1. Escaneo de muestras con el STM	29
3.2. Procesamiento de las imágenes STM	32
3.3. Calibración del STM	34
3.3.1. Calibración en z	34
3.3.2. Calibración en xy	38
3.4. Espectroscopía	41
3.4.1. Espectroscopía Z	42
3.4.2. Espectroscopía V	44
4. Conclusiones	45
Bibliografía	47

Capítulo 1

Fundamentos STM

1.1. Introducción al STM

Hoy en día, encontramos una fuerte tendencia hacia la nanoescala en muchos campos de la ciencia y la tecnología, llegando incluso al nivel atómico. La producción de transistores de dimensiones nanométricas están permitiendo la fabricación de verdaderos dispositivos nanoelectrónicos. También, en muchas otras áreas está en marcha el progreso hacia la nanoescala, como por ejemplo, la biomedicina, el medio ambiente, la alimentación o la producción textil.

Una de las razones para que surja esta tendencia hacia la nanoescala o la escala atómica es que las propiedades de los materiales están determinadas por su estructura atómica, de modo que para comprenderlas es necesario aproximarse a dicha escala. Hace varias décadas la mayoría pensaba que no sería posible llegar a esta escala en el estudio de los materiales. Uno de los científicos más visionarios en este campo fue R.P. Feynman, que en 1959 dio una charla donde defendió la posibilidad de alcanzar estas escalas. Más de 60 años después, se puede observar cuales de sus predicciones se han cumplido, por ejemplo, imaginó que serían necesarias una serie de máquinas de tamaño decreciente de forma que cada una condujese a un tamaño menor. Sin embargo, desde 1990 sabemos que alcanzar la nanoescala es algo más simple, pues tan solo es necesario emplear un microscopio de efecto túnel de barrido. Feynman pensaba que la nanotecnología sería muy útil y ahora se ha convertido en una realidad.

En primer lugar, fue posible obtener imágenes de la materia a nanoescala y luego se dio otro paso haciendo que sea posible estructurar la materia a nivel atómico. La microscopía de sonda de barrido emplea una pequeña sonda que es capaz de detectar las propiedades locales en una superficie hasta la escala atómica. La superficie se trata como una cuadrícula de puntos de modo que es posible mapear las propiedades de cada punto para obtener una imagen de dicha superficie. Además, si la interacción entre la punta de la sonda y la superficie es lo bastante fuerte se puede modificar a nanoescala.

Con el objetivo de comparar otras técnicas con la microscopía de efecto túnel, se presentan los rangos que abarcan otros instrumentos. Por ejemplo, el ojo humano alcanza hasta una décima de milímetro. La microscopía óptica llega hasta poco más de un micrómetro, dado que la longitud de onda del visible es una limitación. La microscopía electrónica de barrido alcanza aproximadamente un nanómetro. La microscopía

electrónica de transmisión sí que es capaz de obtener una resolución atómica como los distintos tipos de microscopía de barrido. Sin embargo, es importante tener en cuenta otras características como el tiempo que se tarda en obtener una imagen, los mecanismos de contraste (topografía), la sensibilidad superficial, el entorno de trabajo (vacío, líquido...) y también, el precio del microscopio. Cada tipo de microscopía tiene sus ventajas y desventajas en función de la aplicación que se precise. Si se quiere una alta sensibilidad superficial se debe elegir el microscopio de sonda de barrido (SPM), si se quieren obtener imágenes por debajo de la superficie se debe emplear el microscopio de transmisión (TEM) y si se quieren imágenes rápidas es preferible emplear el microscopio electrónico de barrido (SEM).

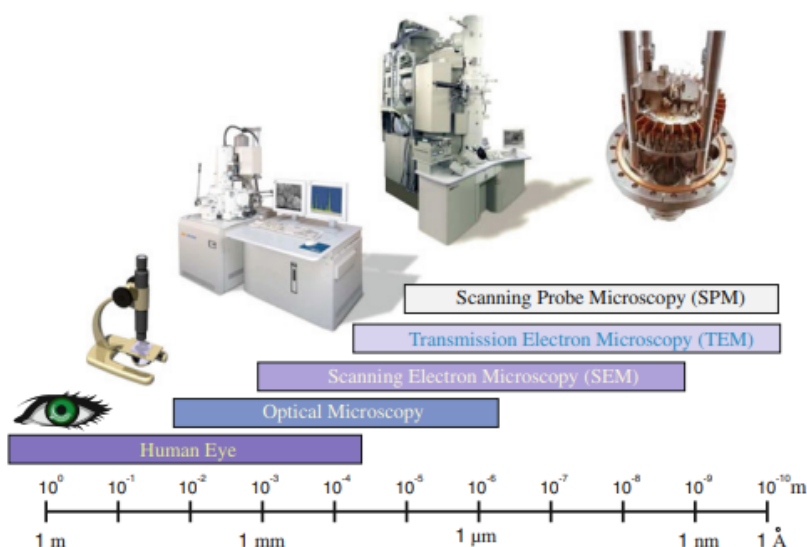


Figura 1.1: Comparación de la escala que abarcan los distintos microscopios. [1]

El microscopio de sonda de barrido es una herramienta fundamental en nanociencia y nanotecnología, capaz de proporcionar una resolución hasta la escala atómica en el espacio real. Su principio básico de funcionamiento consiste en mover una punta muy fina cerca de una superficie, de modo que se puedan medir varias propiedades con resolución nanométrica o atómica. El primer microscopio de sonda de barrido fue el microscopio de efecto túnel de barrido (Scanning Tunneling Microscope, STM). Fue desarrollado en 1981/1982 por el suizo Heinrich Rohrer y el alemán Gerd Binnig en los laboratorios de IBM en Zúrich, por lo que fueron galardonados con el premio Nobel de física en 1986.

A continuación, se muestra un esquema de un STM. Como se puede observar en la Figura 1.2, se debe aplicar un voltaje entre la punta metálica que actúa como sonda y la superficie de la muestra. La punta se acerca hacia la superficie hasta una distancia suficiente para que fluya una corriente túnel, pero sin que la punta y la superficie lleguen a estar en contacto. Esto sucede para distancias punta-muestra del orden de $0.5 - 1\ \text{nm}$. Dicha corriente túnel aumenta a medida que disminuye la distancia punta-muestra, por lo que cada corriente se corresponde con una distancia concreta. Dado que la corriente túnel varía de forma exponencial, es posible medir y controlar la distancia de forma muy precisa, un cambio de alrededor del 20 % en la corriente túnel provoca un cambio en la distancia punta-muestra de tan solo $0.1\ \text{Å}$.

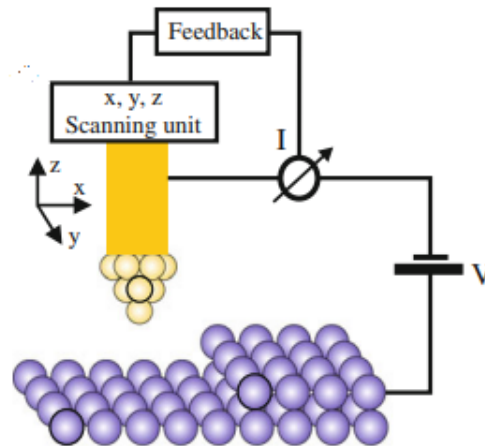


Figura 1.2: Esquema del funcionamiento del STM [1].

Si es posible mover la punta del microscopio con una precisión tan alta, es debido a una serie de actuadores piezoeléctricos, es decir, elementos que cuando se les aplica un voltaje son capaces de cambiar su longitud. Entonces, la punta se desplaza en las direcciones X, Y y Z con una precisión inferior al Ångstrom. Durante el escaneo en modo corriente constante, la punta se va moviendo por toda la superficie en las direcciones X e Y, mientras que un mecanismo de retroalimentación se encarga de acercar o retraer la punta de modo que la corriente túnel permanezca constante. En la Figura 1.2 se puede ver que en la superficie puede haber un paso atómico, por lo que cuando la punta se acerca aumenta la corriente túnel, dado que la distancia punta-muestra ha disminuido. En ese momento, el sistema de retroalimentación debe retraer la punta para que la distancia punta-muestra, y por ende la corriente túnel, no cambien. Recogiendo entonces la altura de la punta para cada posición lateral de la superficie se crea un mapa de la altura de la punta, es decir, una imagen que muestra, normalmente, la topografía de la superficie de la muestra. A continuación, se muestra un ejemplo sobre una superficie de silicio:

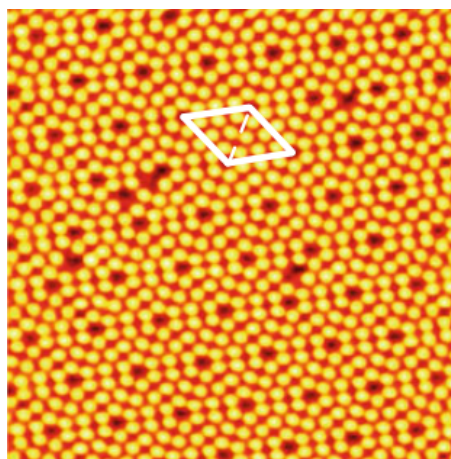


Figura 1.3: Imagen de la superficie de Si(111) obtenida mediante STM. Los puntos amarillos se corresponden con átomos individuales y la celda unitaria está marcada en blanco. Es posible observar la disposición periódica de los átomos en la superficie o defectos, como por ejemplo la falta de un átomo [1].

Sin embargo, hay que tener en cuenta que no siempre se puede interpretar la altura de la punta cuando se trabaja en corriente constante como la topografía de la superficie. Esta interpretación puede no ser correcta al tener en cuenta los efectos electrónicos, por ejemplo, dos átomos que están a la misma altura en la superficie (misma altura de sus núcleos) pero tienen distintas propiedades electrónicas pueden aparecer a distinta altura. Esto ocurre porque si uno de ellos tiene una densidad de estados (DOS) superior al otro, tendrá la misma corriente túnel para distancias punta-muestra más grandes. El átomo con mayor densidad de estados aparece más alto, pues el otro necesita que la punta se acerque más para obtener la misma corriente túnel [1].

1.2. Efecto túnel

Es necesario explicar la unión túnel formada por la muestra, el gap y la punta, por simplicidad se tomará una aproximación unidimensional de modo que se entienda la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia punta-muestra.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo viene dada por la siguiente expresión:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r, t) \right) \Psi(r, t) \quad (1.1)$$

Como el potencial no depende del tiempo, la dependencia temporal de la solución $\Phi(t) = \exp(iEt)$ se puede poner como un factor separado, de modo que $\Psi(r, t) = \exp(iEt)\Psi(r)$. Esto implica que hay soluciones con una energía fija definida (independiente del tiempo). El factor espacial de la solución, $\Psi(r)$, se puede obtener mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que para el caso unidimensional es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) = [V(z) - E] \Psi(z) \quad (1.2)$$

Entonces, ahora si se considera un electrón dentro de un sólido con una energía $E = E_{partícula}$, que será la energía más alta, es decir, la energía de Fermi (energía del nivel más alto ocupado a 0K). La energía de los electrones libres ($E = E_{vacío}$) será mayor que la de los electrones en el nivel de Fermi, la diferencia entre ambas será aproximadamente la energía de enlace de los electrones en el sólido. En física del estado sólido se llama función de trabajo Φ a la energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un sólido, o lo que es lo mismo, la energía necesaria para pasar del nivel de Fermi hasta el nivel del vacío. Como se ve en la Figura 1.4, en la superficie hay una barrera (función trabajo) que impide que los electrones se escapen del sólido. Además, si nos fijamos en la parte derecha de la Figura 1.4, se puede ver lo que sucede cuando se coloca otro material a una distancia d , es decir, en una unión de túnel (electrodo-gap-electrodo) como la que nos encontramos en el STM. De nuevo, dentro del otro sólido no hay barrera de vacío. El problema se puede considerar de forma simplificada como una barrera cuadrada de altura $\Phi = E_{vacío} - E_{Fermi}$ y una anchura d .

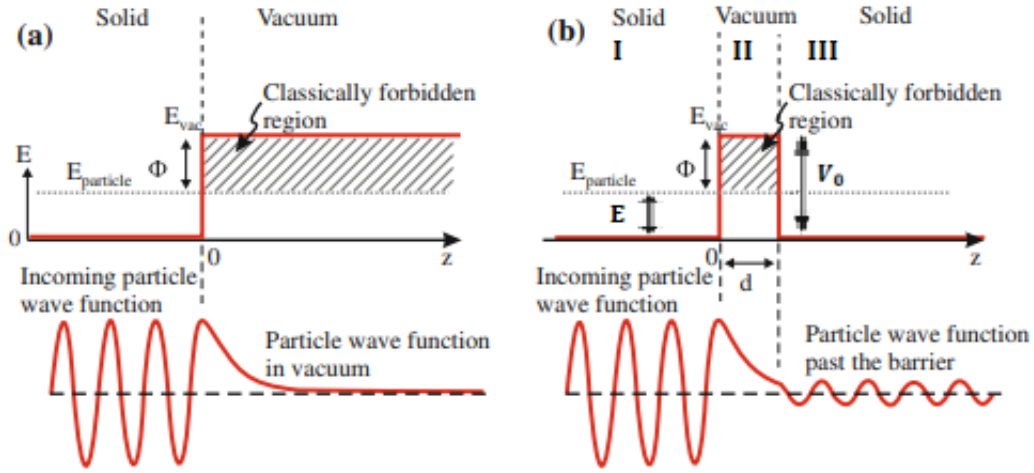


Figura 1.4: a) El gráfico superior muestra una barrera de potencial y una partícula con energía $E_{partícula} = E_F$. El gráfico inferior muestra la parte real de la función de onda de la partícula, hay un decaimiento exponencial en la región del vacío. b) Ahora, el gráfico superior muestra la configuración sólido-vacío-sólido. El gráfico inferior muestra como la parte real de la función de onda oscila en la región I, decae exponencialmente en la región II y vuelve a oscilar en la región III [1].

Se van a obtener las soluciones para las regiones I, II y III de la Figura 1.4 de forma separada. Si se introduce la expresión de una onda plana moviéndose hacia la derecha $\Psi = e^{ikz}$ dentro de la ecuación independiente de Schrodinger (1.2), se obtiene que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}k^2 = V(z) - E \quad (1.3)$$

Así que se tiene que el vector de onda k es:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(z)]} \quad (1.4)$$

En las regiones I y III, es decir, fuera de la barrera, $V = 0$ y se obtiene que la solución tiene la forma de una onda oscilante propia de los electrones libres:

$$\psi_{libre} = e^{ikz} \quad \text{con} \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \quad (1.5)$$

Por otra parte, en la región II, dentro de la barrera, $V = V_0 = V_{vacío}$. En este caso, se tiene que el vector de onda k es imaginario, de modo que $k = i\kappa$ siendo:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \quad (1.6)$$

Entonces, sabiendo que la energía de la partícula E es menor que la altura de la barrera de potencial V_0 , se llega a que la solución dentro de la barrera es:

$$\Psi_{barrera} = e^{-\kappa z} \quad (1.7)$$

No se trata de una solución oscilante como las encontradas para las regiones I y III, sino que presenta un decaimiento exponencial.

Clásicamente, es imposible que una partícula, en este caso un electrón, penetre en una barrera cuya energía es superior. Sin embargo, desde el punto de vista de la cuántica es posible, esto se conoce como efecto túnel.

Se había considerado una onda viajando desde la derecha $\Psi = e^{ikz}$ para las regiones I y II, pero la solución general es una combinación lineal de una onda desde la derecha y una desde la izquierda. De igual modo, para la región II la solución general es una combinación lineal de (1.7) y $\Psi_{barrera} = e^{+\kappa z}$. Así, la solución para una onda que viene desde la izquierda es una combinación de las soluciones en las tres regiones como se muestra a continuación (se recuerda que es posible multiplicar por una constante, número complejo, sin que deje de ser solución):

$$\Psi(z) = \begin{cases} Ae^{ikz} + Be^{-ikz} & z < 0 & \text{(región I)} \\ Ce^{ikz} + De^{i\kappa z} & 0 \leq z \leq d & \text{(región II)} \\ Fe^{ikz} & z > d & \text{(región III)} \end{cases} \quad (1.8)$$

con k y κ definidas en (1.5) y (1.6) respectivamente y B, C, D, F constantes complejas. Se va a asumir que A, amplitud de la onda incidente, es 1. B es la amplitud de la onda reflejada en la región I. En la región II, el término proporcional a C se interpreta como la función de onda de tunelamiento dentro del potencial y el término proporcional a D se interpreta como una reflexión debida a la disminución de la barrera de potencial en la posición d. Por último, en la región III, la onda transmitida será proporcional a F, en este caso no se ha considerado que venga una partícula de la derecha, por lo que no hay término con vector de onda negativo.

Estos coeficientes se pueden calcular teniendo en cuenta ciertas condiciones de continuidad que se deben cumplir en los límites de las regiones. Como la probabilidad de encontrar a una partícula en cierto lugar $|\Psi(z)|^2$ es finita, la función de onda debe ser también finita. La función de onda $\Psi(z)$ y su derivada deben ser continuas, por lo que se deben aplicar estas condiciones a las zonas de límite de región. En la posición $z = 0$ se tiene:

$$1 + B = C + D \quad \text{y} \quad ik(1 - B) = \kappa(D - C) \quad (1.9)$$

para la función de onda y su derivada respectivamente. En la posición $z = d$ las dos ecuaciones son:

$$Ce^{-\kappa d} + De^{\kappa d} = Fe^{ikd} \quad \text{y} \quad \kappa(De^{\kappa d} - Ce^{-\kappa d}) = ikFe^{ikd} \quad (1.10)$$

para la función de onda y su derivada, respectivamente. Estas cuatro ecuaciones fijan los coeficientes B, C, D y F. Pero en este caso, es el valor de F el que tiene interés, pues es la amplitud de la función de onda pasada la barrera, es decir, nos dará el factor de transmisión T que determina la probabilidad de encontrar al electrón pasada la barrera $|\Psi(d)|^2$:

$$T = |F|^2 = \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa d) + 4k^2\kappa^2} \quad (1.11)$$

Después se verá que la corriente túnel es proporcional a este factor de transmisión. En el límite de $\kappa d \gg 1$ se puede realizar la siguiente aproximación:

$$\sinh^2 \kappa d \approx \frac{1}{4}e^{2\kappa d} \quad (1.12)$$

Además, es posible aproximar eliminando el último término del denominador, de forma que el factor de transmisión queda como:

$$T = \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa d} = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \right] \quad (1.13)$$

Entonces, se tiene que el coeficiente de transmisión decae exponencialmente con la distancia punta-muestra d y disminuye exponencialmente con la raíz cuadrada de $V_0 - E$, es decir, con la función trabajo $\Phi = E_{vacío} - E_F = V_0 - E$.

Evaluando (1.6) usando la masa de electrones libres m_e y un valor típico para la función de trabajo de un metal ($\Phi \approx 4.5$ eV), 2κ es aproximadamente 20 nm^{-1} . Esto implica que, una variación del espesor de la barrera de 0,1 nm da como resultado una diferencia en el factor de transmisión de un orden de magnitud. Por lo tanto, la corriente túnel aumenta en aproximadamente un orden de magnitud si la punta se acerca en un Ångstrom a la muestra. Esta sensibilidad en la distancia punta-muestra es la razón de la resolución vertical extremadamente alta del STM. Los átomos de la punta que sobresalen solo 2.5 Å menos (distancia atómica) disminuyen la corriente túnel en un factor 150. Esto significa que la mayor parte de la corriente de túnel es transportada por el “último átomo”. Esto también explica la gran resolución lateral del STM [1].

1.3. Modelo de Bardeen para el tunelamiento

Anteriormente, se dijo que la imagen STM es la topografía superficial de la muestra, pero esta es una interpretación simple. Una definición razonable de lo que es una imagen topográfica a escala atómica sería decir que es una imagen de la densidad de carga superficial constante. No obstante, la punta del STM sigue la densidad local de los estados a nivel de Fermi, mientras que todos los electrones contribuyen a la densidad de carga. Ahora, se verá una interpretación de las imágenes del STM aplicable a escala atómica. John Bardeen, físico galardonado con dos premios Nobel por el transistor y la teoría BCS para la superconductividad [2], desarrolló un modelo para el tunelamiento en sólidos mucho antes de la invención del STM. Bardeen consideró el tunelamiento en uniones metal-aislante-metal. Se va a trasladar su modelo al caso del STM. Su enfoque fue considerar la punta más la barrera y la muestra más la barrera, como dos sistemas separados. Los estados electrónicos de los dos subsistemas se pueden obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para el caso unidimensional simplificado se tiene que las soluciones son funciones de onda oscilatorias con un decaimiento exponencial dentro de la barrera. Sin embargo, para el caso tridimensional las soluciones son las funciones de onda completas de la punta y la muestra, teniendo en cuenta la disposición atómica.

La transición (dispersión) de los estados iniciales (punta) a los estados finales (muestra) debe considerarse dentro de la teoría de perturbación dependiente del tiempo. Un electrón que inicialmente está en la punta puede dispersarse a un estado de la muestra, como se observa en la Figura 1.5 donde se ha aplicado un voltaje V entre la punta y la muestra. Al aplicar un voltaje positivo a un electrodo, la energía de sus estados disminuye, de forma contraria, un voltaje negativo hace ascender los niveles de energía. En la Figura 1.5 se ha aplicado un voltaje positivo a la muestra, o lo que es lo mismo, un

voltaje negativo a la punta. Además, se considera que todos los niveles se llenan hasta el nivel de Fermi y están vacíos por encima, de modo que el tunelamiento ocurre solo entre la energía $E_{F\text{muestra}}$ y $E_{F\text{punta}}$.

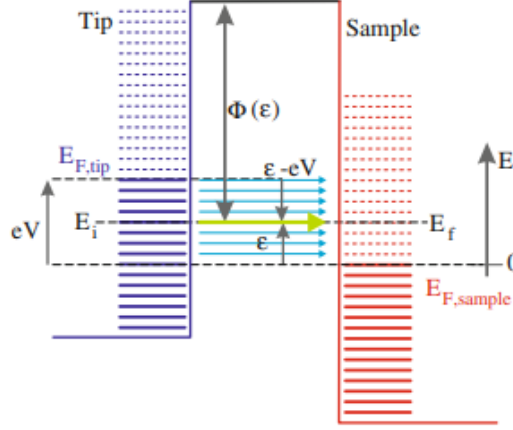


Figura 1.5: Diagrama de energía de los estados de punta y muestra para el caso de un bias de la muestra positivo V . El tunelamiento con conservación de energía solo puede ocurrir dentro de la ventana del bias (flechas azules). Por encima de la ventana del bias, los estados iniciales están vacíos y por debajo, los estados finales están ocupados. Todas las energías tienen como referencia el nivel de Fermi de la muestra [1].

En la aproximación de Bardeen, la tasa de transición de un electrodo a otro se calcula usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, teniendo en cuenta un acoplamiento débil entre ambos electrodos. Aplicado al caso del tunelamiento, la regla de oro de Fermi muestra que para una transición desde un estado inicial ($E_{\text{punta},i}$) hasta un estado final ($E_{\text{muestra},f}$) se tiene una tasa de transición (electrones por unidad de tiempo):

$$w_{\text{punta},i \rightarrow \text{muestra},f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_{\text{muestra},f} - E_{\text{punta},i}) \quad (1.14)$$

Donde M_{fi} es una matriz elemental, que se describe como:

$$M_{fi} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_S [\Psi_{\text{punta},i}(r) \nabla \Psi_{\text{muestra},f}^*(r) - \Psi_{\text{muestra},f}^*(r) \nabla \Psi_{\text{punta},i}(r)] d\mathbf{S} \quad (1.15)$$

El cálculo de dicha matriz implica la integración sobre la superficie S de separación de la punta y la muestra.

Para obtener la tasa total de transición se deben sumar todos los pares de estados iniciales y finales, de modo que:

$$w_{\text{punta} \rightarrow \text{muestra}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (1.16)$$

Para obtener la corriente, se multiplica la tasa de transición por la carga del electrón y por un factor dos, para tener en cuenta la degeneración del espín:

$$I = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (1.17)$$

Esta expresión para la corriente es bastante general y se deben tener en cuenta ciertas aproximaciones. Ahora se verá la aproximación dependiente de la energía. Se enfoca en la dependencia de la densidad de estados de la punta y la muestra con la energía. También se verá la aproximación de Tersoff-Hamann, donde se hacen las suposiciones complementarias. El voltaje de tunelamiento es muy pequeño, por lo que la dependencia de la matriz y de la densidad de estados con la energía se puede despreciar. Esta aproximación trata de considerar de forma realista la dependencia de la corriente túnel con la superficie [1].

1.3.1. Aproximación dependiente de la energía del modelo de Bardeen

Si se atiende a la ecuación 1.17, aparece un doble sumatorio que es algo abstracto. Sin embargo, en la aproximación dependiente de la energía de modelo de Bardeen se van a introducir las densidades de estados de la punta y la muestra dependientes de la energía. De modo que ahora, la tasa total de transferencia queda de la siguiente manera:

$$w_{punta \rightarrow muestra} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_{F,muestra}}^{E_{F,punta}} |M(\epsilon)|^2 \rho_{punta}(\epsilon) \rho_{muestra}(\epsilon) d\epsilon \quad (1.18)$$

Y como se hizo anteriormente, se obtiene la corriente multiplicando por la carga del electrón y por el factor 2 de la degeneración del espín:

$$I = 2ew_{punta \rightarrow muestra} = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{E_{F,muestra}}^{E_{F,punta}} |M(\epsilon)|^2 \rho_{punta}(\epsilon) \rho_{muestra}(\epsilon) d\epsilon \quad (1.19)$$

El término $|M(\epsilon)|^2$ que aparece en la ecuación de la corriente túnel se corresponde con el factor de transmisión, $T(\Phi, d) = |M(\epsilon)|^2$, en la aproximación unidimensional. Ya se había avisado anteriormente de que dicho factor de transmisión era proporcional a la corriente túnel.

En la ecuación 1.13, se mostraba el factor de transmisión dependiente de una altura de la barrera constante, que venía dada por la función trabajo $\Phi = V_0 - E$. Ahora, se va a sustituir esta barrera simple por una barrera efectiva que incluye la contribución de las distintas funciones de trabajo, de la punta y de la muestra, del voltaje de tunelamiento y de la energía ϵ de cada electrón de tunelamiento. Entonces, se tiene que el factor de transmisión queda de la siguiente forma:

$$T(\epsilon, V, d) \propto \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\Phi_{punta} + \Phi_{muestra}}{2} + \frac{eV}{2} - \epsilon \right)} \right] \quad (1.20)$$

Teniendo esto en cuenta, la expresión de la corriente túnel se presenta como:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} T(\epsilon, V, d) \rho_{punta}(\epsilon - eV) \rho_{muestra}(\epsilon) d\epsilon \quad (1.21)$$

Donde se ha tomado la energía de Fermi de la muestra como punto de referencia $E_{F,muestra} = 0$, por lo que, $E_{F,punta} = eV$. No obstante, para voltajes pequeños ($eV \ll \Phi$) se puede considerar el factor de transmisión como independiente de la energía ϵ y el voltaje V . Por lo que la corriente túnel se escribe como:

$$I \propto \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\Phi_{punta} + \Phi_{muestra}}{2} \right)} \right] \cdot \int_0^{eV} \rho_{punta}(\epsilon - eV) \rho_{muestra}(\epsilon) d\epsilon \quad (1.22)$$

En este caso, la corriente túnel es proporcional a la combinación de la densidad de estados de la punta y la muestra integradas hasta el voltaje aplicado [1].

1.3.2. Aproximación Tersoff-Hamann del modelo de Bardeen

El modelo de Bardeen fue desarrollado antes de la invención del STM para describir uniones túnel metal-aislante-metal, pero Tersoff y Hamann adaptaron este modelo para el caso del STM. Esta aproximación puede aplicarse en el límite de voltajes túnel muy pequeños, es decir, despreciaron la dependencia con la energía del elemento de matriz, evaluando a nivel de Fermi. Escogieron un plano sobre la superficie y realizaron la integración en (1.15). Para la función de onda de la superficie usaron una expansión de Fourier de onda plana. Pero, normalmente, no se conoce la función de onda de la punta, por lo que consideraron una fuente puntual matemática. Demostraron que si la posición de la fuente puntual fuese r_{punta} , la corriente para pequeños voltajes es:

$$I \propto \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r}_{punta})|^2 \delta(E_n - E_F) \quad (1.23)$$

La función delta de Dirac garantiza la conservación de la energía (túnel elástico). El término $|\Psi_n(r_{punta})|^2$ describe la probabilidad de encontrar a un electrón en la posición de la punta. Esta expresión coincide con la definición de la densidad local de estados (LDOS) de los estados de la muestra a la energía de Fermi y en la posición de la punta, por lo que:

$$I \propto \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r}_{punta})|^2 \delta(E_F - E_n) \equiv \rho_{muestra}(E_F, \mathbf{r}_{punta}) \quad (1.24)$$

Para un STM ideal, con la punta considerada como puntual, simplemente se mide $\rho_{muestra}(E_F, r_{punta})$, sin tener en cuenta el complejo sistema punta-muestra. Tersoff y Hamann demostraron que la ecuación anterior es válida independientemente del tamaño de la punta, siempre y cuando la función de onda de la punta se pueda aproximar por una onda s, es decir, por una función de onda esférica. De esta forma, la posición de la punta se interpreta como el centro efectivo de la curvatura de la punta. Esto implica que el STM mide a una distancia z_0 sobre la superficie y no a una altura d_{min} como se ve reflejado en la Figura 1.6 [1]:

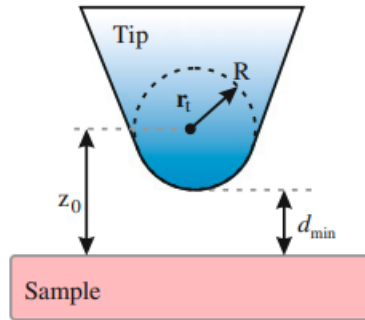


Figura 1.6: En la aproximación de Tersoff-Hamann para el STM la punta se toma como una esfera con radio de curvatura R y centrada en r_{punta} [1].

1.4. Modo corriente constante y modo altura constante

Vamos a ver a que hay dos modos de operación en el STM. El modo más común es el de corriente constante, esto es, la corriente túnel permanece constante ajustando la altura de la punta sobre la muestra mediante el bucle de retroalimentación. Se puede ver en la Figura 1.7 que la densidad local de estados (LDOS) de la muestra para el nivel de Fermi (cuadrado absoluto de la función de onda para la energía de Fermi) presenta un comportamiento oscilatorio a lo largo de la coordenada x (paralela a la superficie) en la superficie ($z=0$). Podemos suponer, por tanto, que esta oscilación se debe a que hay una alta densidad de estados en las posiciones donde hay un átomo y una menor densidad de estados en las posiciones entre átomos. Como se ha visto, las funciones de onda (como la densidad de estados) decaen exponencialmente con la distancia a la superficie, es decir, a medida que se entra en la región fuera del sólido ($z>0$). La línea discontinua de la Figura 1.7 muestra el contorno dependiente de z de la densidad de estados constante, esta línea se extiende más lejos de la superficie (mayor z) para las posiciones donde hay un átomo y se acerca a la superficie en las posiciones x entre átomos. De este modo, el contorno de la densidad de estados representa la topografía de la estructura atómica. Sin embargo, se verá que esta aproximación no siempre es válida.

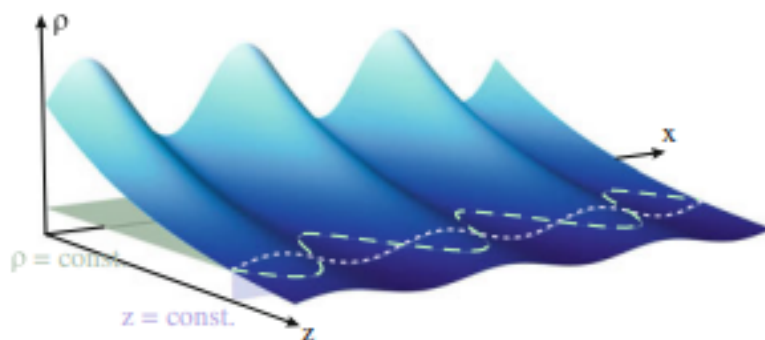


Figura 1.7: Densidad local de estados para la energía de Fermi con una modulación oscilatoria debida a la estructura atómica en la superficie ($z=0$). Esta modulación es periódica a lo largo de la superficie (dirección x) y decae exponencialmente con la distancia a la superficie (dirección z). La línea discontinua muestra el contorno de densidad constante (modo corriente constante). Para una distancia constante de la superficie ($z=cte$) se observa la variación de la densidad de estados (modo altura constante) [1].

El otro modo de operación del STM es el modo de altura constante, donde la retroalimentación se apaga y la punta escanea a una altura constante sobre la superficie, registrando a su paso la corriente túnel. En la Figura 1.7 se puede ver que para una altura constante ($z=cte$) la densidad de estados va variando. Hay varios problemas para implementar este modo, mantener la altura constante durante el escaneo sobre una terraza atómicamente plana es complicado por efectos de deriva térmica y fluencia piezoeléctrica. Por ello, este modo se emplea normalmente para experimentos de baja temperatura, donde se pueden despreciar estos efectos. Además, cuando se escanea sobre un borde de un paso atómico la distancia punta-muestra cambia en varios Angstroms, provocando un cambio significativo en la corriente túnel. Se pueden producir contactos indeseables entre la punta y la muestra. Además, como se verá, hay una inclinación siempre presente

entre la muestra y el escáner. Este modo se emplea únicamente para escaneos pequeños en terrazas atómicamente planas. Sin embargo, este modo presenta una ventaja, pues adquiere datos con gran rapidez puesto que no se ve retrasado por el bucle de retroalimentación.

También es posible combinar ambos modos de operación si se quiere obtener un escaneo rápido, por ejemplo. En el modo de corriente constante el bucle de retroalimentación hace que el escaneo de las superficies se haga de forma lenta. Las variaciones en la corriente túnel que suceden de forma rápida (señal de error) no son compensadas por el bucle de retroalimentación, por lo tanto, se corresponden a un modo de altura constante. Generalmente contienen información sobre la estructura atómica para escalas de tiempo y longitud más pequeñas que las que considera la retroalimentación.

Por último, cabe mencionar que hay varios efectos que pueden alterar la interpretación simple de que los contornos de la corriente túnel constante son los contornos de la topografía de la superficie. Por ejemplo, hay átomos de diferentes elementos químicos, que aunque tienen sus núcleos a la misma altura sobre la superficie, dan lugar a diferentes valores de la densidad de estados puesto que su naturaleza química es distinta, dando lugar a una altura aparente distinta al medir con el STM.

Un ejemplo de este fenómeno sería una molécula de monóxido de carbono que sobresale de la superficie (se conoce por otras técnicas) pero se visualiza como una depresión al emplear el modo de corriente constante. Esto se puede ver en la Figura 1.8. Esto ocurre debido a que la molécula de monóxido presenta menos densidad de estados que la superficie metálica. Debido a este efecto químico y otros electrónicos a menudo no se puede hacer una correspondencia entre el contorno de la corriente constante con la topografía de la superficie.

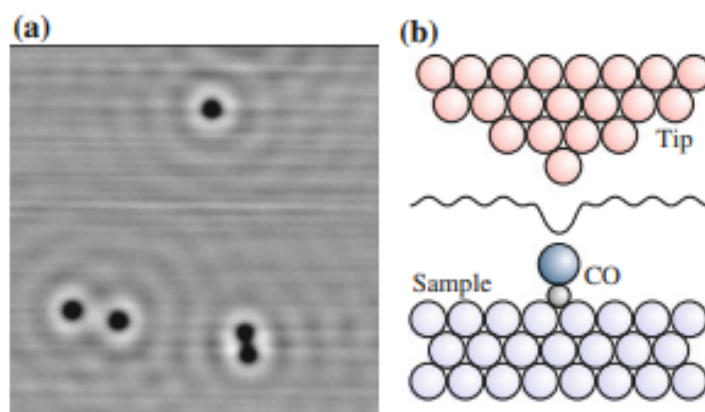


Figura 1.8: a) Imágenes STM de las moléculas de CO en una superficie Cu(111). A pesar del hecho de que las moléculas de CO se colocan en la parte superior de la superficie de los átomos de Cu, se visualizan como depresiones (contraste oscuro). b) Vista lateral esquemática de la muestra de metal con la molécula de CO y la punta. La línea negra muestra el contorno seguido de la punta en el modo de corriente constante [1].

1.5. Grafito

Ahora se va a hablar sobre el grafito y su estructura atómica. Esto se debe a que normalmente se emplea este material para realizar la calibración del STM. Posteriormente, se presentará el análisis, de forma detallada, llevado a cabo para la calibración del STM instalado en el departamento CITIMAC de la UC. Se utiliza el grafito porque es bastante sencillo conseguir buenas imágenes de su estructura atómica, dado que presenta una superficie plana e inerte. En particular, se ha empleado grafito pirolítico altamente orientado, HOPG por sus siglas en inglés (highly oriented pyrolytic graphite). Mientras que el grafito natural presenta una estructura bastante imperfecta, se ha desarrollado este material sintético mediante la pirólisis de compuestos orgánicos, para aprovechar la estructura única del grafito. El HOPG tiene un alto grado de orientación cristalográfica, tiende a preferir los ejes c perpendiculares al sustrato [3].

El grafito, como es sabido, es un material compuesto por átomos de carbono. El grafito se presenta en capas apiladas unas sobre otras que están unidas por débiles enlaces de van der Waals. Por este motivo, se puede observar que al presionar un lápiz sobre un papel se separan dichas capas con facilidad. No obstante, los átomos de carbono que pertenecen a la misma capa están fuertemente unidos por enlaces covalentes [4]. Cada uno de los átomos de carbono contiene 4 electrones de valencia que se encuentran en un estado de hibridación. Tres de ellos residen en híbridos sp^2 , dando lugar a una estructura plana trigonal donde se forman enlaces σ entre átomos. Así se explican los ángulos de 120° que se forman en la estructura hexagonal del grafito. Por el principio de Pauli, estas bandas tienen una capa llena y, por lo tanto, forman una banda de valencia profunda. El electrón sobrante se encuentra en un orbital tipo p que es perpendicular a esta estructura plana y se enlaza a los átomos vecinos, formando una banda π que se encuentra medio llena [6].

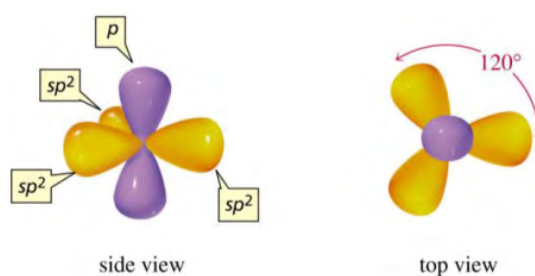


Figura 1.9: Representación de los orbitales híbridos sp^2 (amarillo) del átomo de carbono, que forman ángulos de 120° entre sí y son perpendiculares a los orbitales p (morado) [6].

Cada capa individual de grafito se llama grafeno, esta formado por dos subredes triangulares equivalentes A y B. Cada átomo A (en blanco) se encuentra en el centro del triángulo formado por sus tres primeros vecinos, que son de tipo B (en negro). No obstante, al acoplar varias capas de grafeno, los átomos A y B dejan de ser equivalentes. Cada átomo de tipo A de una capa superior se encuentra sobre un átomo tipo A de la capa inferior, mientras que los átomos de tipo B no se encuentran sobre otro átomo sino sobre un vacío, un centro de un hexágono. Los escalones individuales tienen una altura bien definida de 0.3354 nm y se pueden usar para la calibración en dirección Z , como se verá más tarde [3].

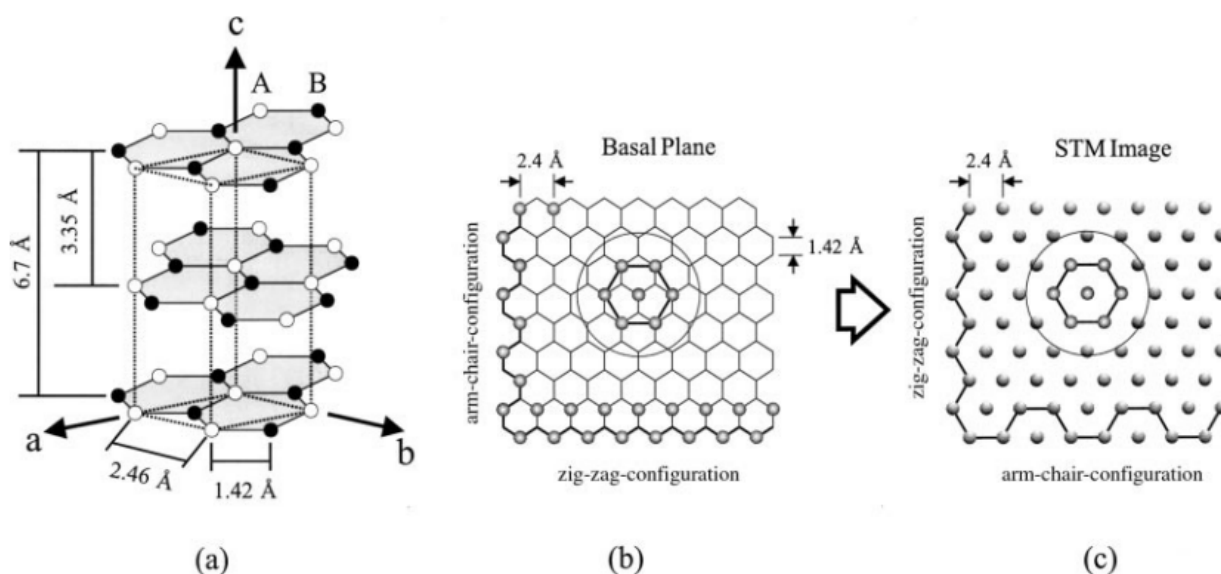


Figura 1.10: a) Representación esquemática de la estructura hexagonal del cristal de grafito (apilamiento ABAB). Se muestran los dos tipos no equivalentes de átomos de carbono: los tipos A tienen vecinos directamente debajo en la segunda capa, y los tipos B se encuentran sobre el centro del hexágono. Las líneas discontinuas marcan la celda de la unidad. La distancia al carbono más cercano dentro de una capa es de 1.415 nm y dichas capas están separadas por 0.3354 nm. b) Vista desde arriba del plano basal del grafito. c) Representación esquemática de la estructura de la superficie del grafito vista con un STM. Se pueden observar las configuraciones “zig-zag” y “arm-chair” de los bordes de una cara de grafito (0001), se nota el cambio de posiciones de las dos configuraciones [7].

En condiciones ideales, las imágenes STM de la superficie HOPG presentan una red de manchas oscuras cuyo parámetro de malla es 0.246 nm. Los seis átomos de carbono que forman el anillo hexagonal aparecen como puntos brillantes, formando un patrón atómico con forma de panal de abeja (contraste simétrico). La distancia atómica entre los átomos que forman el hexágono es de 0.1415 nm. No obstante, el patrón que se observa normalmente en las imágenes STM de la superficie del HOPG presenta un contraste positivo asimétrico, es decir, los puntos brillantes se originan solo en los tres átomos de carbono de cada conjunto de seis de la celda hexagonal. Por tanto, se muestran los átomos de tipo A o los átomos de tipo B, separados 0.246 nm [3].

Capítulo 2

Aspectos técnicos

2.1. Dispositivo experimental

En el laboratorio se cuenta con un LT-STM de Omicron (actualmente Scienta-Omicron, LT de Low Temperature), el cual se puede observar en la Figura 2.1, donde se han indicado sus componentes principales:



Figura 2.1: Imagen del STM en el laboratorio donde se indican sus componentes principales.

En la parte inferior del STM se puede observar una pequeña ventana por donde se introduce la muestra y la punta, a continuación se podrá ver los componentes de esta parte más en profundidad. Para que el escaneo de las superficies no se vea afectado, esta parte está cubierta por un escudo de radiación. También se podrán observar tres tipos

de conexiones, la encargada de mover los distintos actuadores piezoeléctricos, que se encargan de mover la punta en todas las direcciones, la del bias y la del preamplificador de corriente que transforma voltaje en corriente (rango desde $1 \cdot 10^3$ hasta $1 \cdot 10^{11}$ V/A, para 1V se pueden medir corrientes de 0.01 nA) [8].

Ahora, se muestra una fotografía de la ventana del STM donde se indican sus partes:

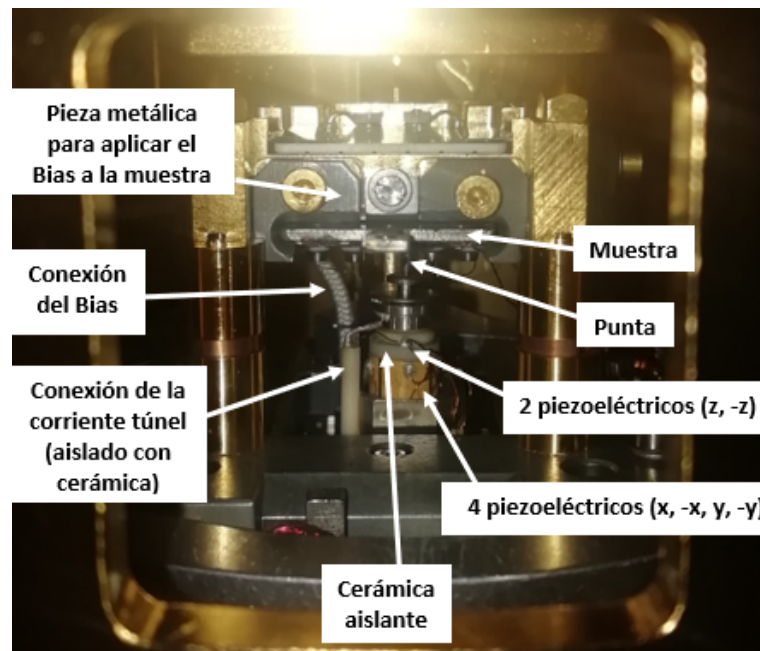


Figura 2.2: Imagen de la ventana del STM donde se indican sus componentes principales.

En la Figura 2.2 se puede observar que en la parte superior hay un portamuestras que se ha introducido en un elemento de acero inoxidable. El bias se aplica desde la electrónica que es controlada por el software del PC, y es transmitido por el cable que está conectado al portamuestras conductor, que a su vez está conectado con la muestra que se quiere medir. En la izquierda, se puede ver el cable de conexión del bias y por delante de este, se ve el cable de la corriente túnel que está recubierto de cerámica para aislarlo. Debajo del portamuestras se tiene la punta de platino-iridio (Pt 0.8 Ir 0.2), aunque no se aprecia muy bien en la fotografía. Debajo de la punta se tienen una serie de actuadores piezoeléctricos que se encargan de moverla en todas las direcciones. En la parte superior están los dos piezoeléctricos que se encargan de las direcciones Z y -Z, en imagen se puede ver claramente el electrodo y la cerámica aislante que cubre el piezoeléctrico, es importante que cada piezoeléctrico esté aislado del resto. Justo debajo, se puede observar que hay otros piezoeléctricos, aunque en la imagen solo se aprecian dos electrodos, hay cuatro piezoeléctricos en esta parte, se encargan de mover la punta en las direcciones X, -X, Y, -Y.

Además, se ha empleado el sistema Matrix de Omicron el cual es un software de control del microscopio, también es hardware del ordenador y electrónica digital y analógica. Este sistema es un instrumento de control, de adquisición y visualización de imágenes para SPM (Scanning Probe Microscopy). También se ha empleado un programa de código abierto para el análisis y procesamiento de imágenes llamado Gwyddion.

2.2. Efecto piezoeléctrico

Como se ha dicho anteriormente, para poder mover la punta de la sonda del STM por la superficie o mover la muestra se emplean actuadores piezoeléctricos, como los que se pueden observar en la Figura 2.2. El efecto piezoeléctrico ocurre cuando ciertos materiales son sometidos a una tensión mecánica que da lugar a una polarización eléctrica, apareciendo así una diferencia de potencial. Este fenómeno fue descubierto por los hermanos Curie en 1880 mientras trabajaban con cuarzo. Además, también ocurre el efecto inverso, que es utilizado en los actuadores piezoeléctricos, al aplicar un voltaje a los electrodos se induce un campo eléctrico que provoca la expansión del material piezoeléctrico. Para voltajes pequeños (del rango de los mV) se pueden obtener deformaciones mucho más pequeñas que el diámetro de un átomo. Este efecto solo ocurre en cristales que no tienen centro de inversión, dado que sería imposible inducir un momento dipolar eléctrico neto dentro de la celda unitaria. Durante la deformación se forman dipolos microscópicos dentro de la celda unidad que provocan una carga en su superficie que da lugar a un campo eléctrico. Por el contrario, el efecto piezoeléctrico inverso se debe a que la celda unidad es deformada por el campo eléctrico aplicado.

Al aplicar una tensión V en una pieza de dimensiones X, Y, Z (polarizada en dirección Z), el campo eléctrico externo aplicado será $E_z = V/z$. Como resultado, se va a obtener una deformación $S_z = \Delta z/z$ a lo largo de la dirección Z y una contracción transversal $S_x = \Delta x/x$ en la dirección X (efecto Poisson). Lo mismo sucede para la dirección Y . Los coeficientes piezoeléctricos determinan la proporcionalidad entre la tensión mecánica desarrollada y el campo eléctrico aplicado. Los coeficientes piezoeléctricos tienen unidad de longitud por voltaje, utilizando en el caso de los STM materiales con constantes piezoeléctricas del orden del Angs/m. Dichos coeficientes dependen de la dirección del campo aplicado y de la dirección en la que se produce la deformación, por ejemplo:

$$d_{33} = \frac{S_3}{E_3} \quad y \quad d_{31} = \frac{S_1}{E_3}$$

Los coeficientes piezoeléctricos son propios de cada material, pero la constante piezoeléctrica se asigna a un elemento actuador específico con dimensiones específicas, el campo eléctrico aplicado y la deformación en una dirección específica. La constante piezoeléctrica es la relación entre la cantidad de movimiento en una determinada dirección y el voltaje aplicado entre los electrodos, por ejemplo:

$$\frac{\Delta z}{\Delta V} = \frac{\Delta z/z}{\Delta V/z} = \frac{S_3}{E_3} = d_{33}$$

Como la constante piezoeléctrica no depende del grosor de la placa piezoeléctrica, para conseguir la extensión de longitud por voltaje que se desea es necesario apilar varias placas con polarizaciones opuestas. El desplazamiento neto será la suma de los desplazamientos de todas las placas piezoeléctricas individuales.

Los actuadores piezoeléctricos más empleados en microscopía de sonda de barrido son los tubos piezoeléctricos (o escáner de tubo), los cuales son capaces de posicionar la sonda con precisiones inferiores a las décimas de angstrom en tres direcciones ortogonales, de forma que se pueda escanear la superficie. Estos tubos presentan altas constantes piezoeléctricas y están hechos con materiales de piezocerámica cubiertos con electrodos

metálicos por dentro y por fuera. Es posible conseguir un movimiento en la dirección Z aplicando un voltaje entre los electrodos internos y externos, mientras que para lograr una deflexión en las direcciones X e Y se deben aplicar tensiones de polaridad opuesta en dos electrodos externos opuestos.

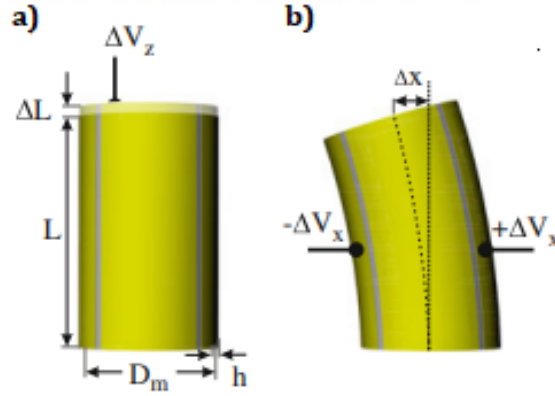


Figura 2.3: a) Esquema de la extensión vertical en dirección Z del escáner de tubo. b) Esquema del movimiento lateral en la dirección X [1].

El desplazamiento vertical $\Delta L = \Delta z$ del escáner de tubo viene dado por:

$$\frac{\Delta z}{\Delta V} = d_{31} \frac{L}{h} \quad (2.1)$$

Por otra parte, el desplazamiento lateral del tubo teniendo en cuenta que la punta está colocada sobre el centro del escáner de tubo se puede describir mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta x_{total}}{\Delta V} = \frac{\Delta x + \Delta x_{punta}}{\Delta V} = \frac{2\sqrt{2}d_{31}L_{piezo}}{\pi D_m h} (L_{piezo} + 2L_{punta}) \quad (2.2)$$

Donde L_{piezo} es la longitud del tubo piezoeléctrico, L_{punta} es la longitud de la punta y D_m es el diámetro del tubo piezoeléctrico [1].

2.3. Preparación de la punta

Uno de los puntos clave para que el microscopio de efecto túnel funcione correctamente y se obtenga una buena calidad en las imágenes de las superficies es la preparación de la punta de escaneo. Dicha punta debe tener un diámetro suficientemente estrecho para ser capaz de llegar a todos los posibles pozos de la superficie que se quiere escanear, y además, debe ser estable si se aplican grandes campos eléctricos.

En condiciones ambientales, es común que las puntas se fabriquen con materiales que no se oxiden con facilidad al estar en contacto con el aire, como por ejemplo el platino o el iridio. Para lograr obtener este tipo de puntas se puede cortar el material con un alicate u otra herramienta cortante. Pero este tipo de puntas solo servirán en el caso de superficies muy planas tales como el grafito. En este caso se usó una punta de platino e iridio para realizar las medidas con el STM.

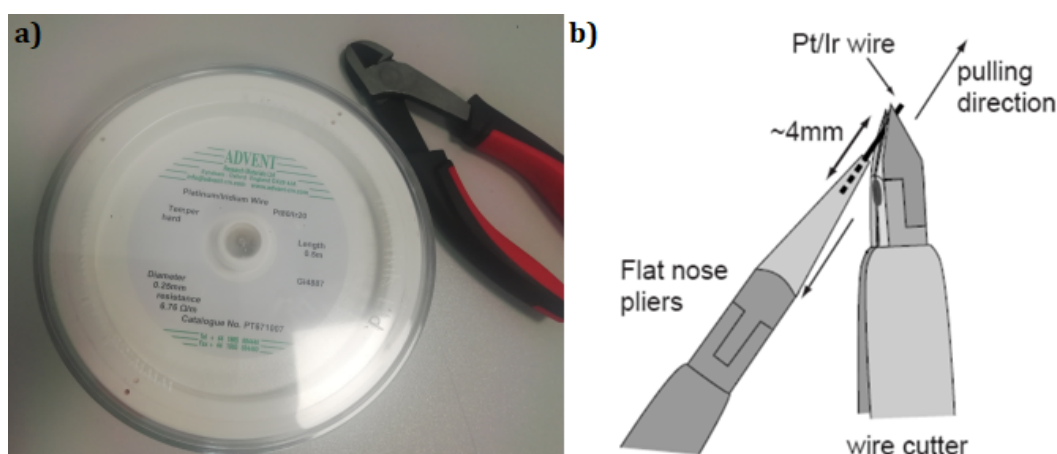


Figura 2.4: a) Hilo de platino e iridio (Pt 0.8 Ir 0.2 templado , diámetro de 0.25 mm) y alicates con los que se fabricó la punta para el STM. b) Esquema del proceso de corte del hilo de platino e iridio [9].

No obstante, también conviene explicar otro de los tipos de puntas que se emplean frecuentemente. Si se quiere usar el STM en condiciones de vacío, normalmente se emplean puntas de tungsteno que son grabadas electroquímicamente. Uno de los métodos más comunes para lograr el grabado electroquímico consiste en introducir un alambre de tungsteno (unos 0.25 mm de diámetro) en una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH), manteniendo un potencial positivo hacia un contraelectrodo. Entonces, se suministra OH desde la unión entre el aire y el electrolito, la parte inferior del cable es protegida por los aniones de tungsteno de este flujo de OH y se forma un cuello estrecho cerca de la superficie de la solución. Cuando este cuello es lo suficientemente estrecho, la parte inferior del cable cae por su propio peso. Ahora, aun vez limpiada con agua desionizada, la parte superior del cable se puede emplear como punta. No obstante, es posible que la punta aún tenga una capa de óxido u otros contaminantes que deben ser eliminados [1].

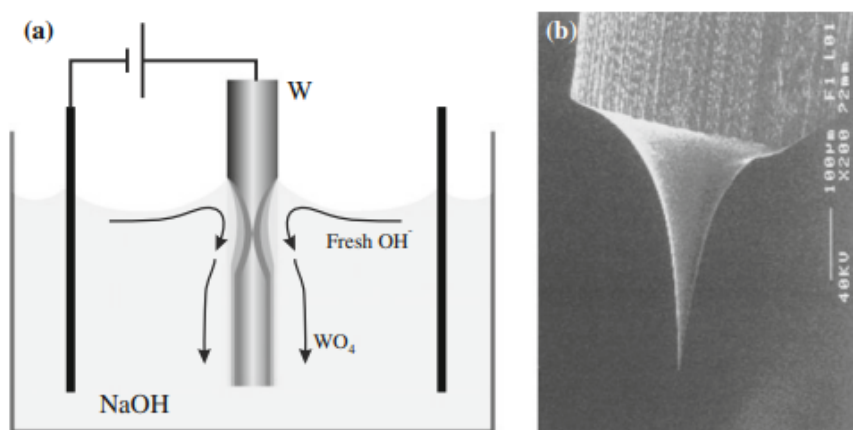


Figura 2.5: a) Esquema del grabado electroquímico de puntas. b) Imagen SEM de una punta grabada (diámetro original del alambre 0,25mm) [1].

2.4. Control de retroalimentación

Con el objetivo de describir la topografía de las superficies, en los STM se cuenta con un sistema de retroalimentación. Normalmente, en estos sistemas se tiene un bucle que mide constantemente la salida del sistema x y se compara con el punto fijo w donde se quiere trabajar, restando ambos $w-x$. Esto da una señal de error que se introduce en el sistema para conseguir que el punto de salida se ajuste al punto fijo w teniendo en cuenta el ruido externo.

Un tipo de controlador es el controlador proporcional (controlador P) donde la salida del controlador y es proporcional a la señal de error $w-x$:

$$y = K_P(w - x) \quad (2.3)$$

Donde K_P es la ganancia proporcional. Este tipo de controladores son de reacción rápida puesto que la salida es instantáneamente proporcional de la señal de error. Sin embargo, su principal problema es que un sistema controlador puro no hace que el sistema alcance el valor del punto fijo w , sino que conserva siempre un error estacionario, que es una función de la ganancia proporcional.

Por otra parte, se tiene el controlador integral (controlador I) que proporciona una señal de control proporcional a las desviaciones del punto fijo acumuladas. La contribución del término que se integra es proporcional tanto a la magnitud del error como a la duración de dicho error. Para el controlador integral, la salida del controlador viene dada por:

$$y(t) = K_I \int_0^t (w - x(\tau)) d\tau \quad (2.4)$$

Donde K_I es la ganancia integral. Este tipo de controladores elimina el defecto de los controladores proporcionales que presentan un error residual pero su respuesta no es tan inmediata debido a la integración, esto hace que su reacción a los cambios de la señal de entrada sea lenta.

Por último, es posible combinar estos dos tipos de controladores, en el controlador PI se mezclan las señales de control proporcional e integral. De este modo, se evitan sus desventajas individuales. Las desviaciones a corto plazo del punto fijo se compensan por el controlador proporcional y las desviaciones a largo plazo se compensan con el controlador integral, es posible regular la señal de error a cero. La señal de salida de este tipo de controladores queda de la siguiente forma:

$$y(t) = K_P(w - x(t)) + K_I \int_0^t (w - x(\tau)) d\tau \quad (2.5)$$

Ahora se debe ver la correspondencia que tienen los elementos del bucle de retroalimentación explicados previamente en el STM. La salida del sistema x se corresponde con la corriente túnel, que el amplificador de corriente, es decir, el sensor, convierte a voltaje. El punto fijo w se corresponde con un voltaje que representa la corriente túnel con la que se desea trabajar. El controlador proporcional-integral determina la entrada del sistema, esto será el voltaje que se aplica al elemento piezoeléctrico para que se modifique la distancia punta-muestra. El ruido en la señal proviene de vibraciones mecánicas externas, el

ruido de los amplificadores y de los convertidores de señal continua a alterna. Además, la componente proporcional de controlador se encarga de regular las desviaciones rápidas de la corriente túnel, como puede ser una arruga en la superficie o los bordes donde hay un escalón atómico. En la siguiente figura se muestra un esquema de un modelo del bucle de retroalimentación de un STM [1]:

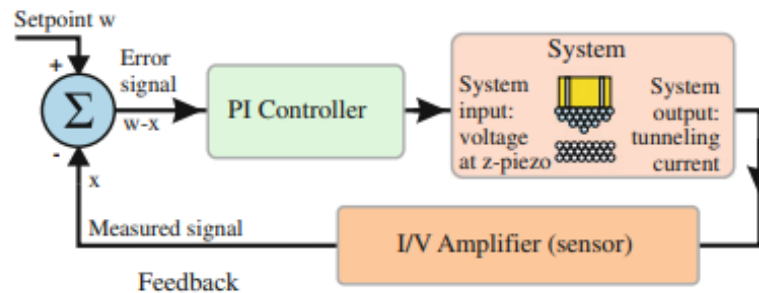


Figura 2.6: Modelo de un bucle de retroalimentación para un STM [1].

2.5. Representación de datos y procesamiento de imagen

Los datos que se obtienen mediante los microscopios de sonda de barrido, como el STM tienen forma de matriz, donde la topografía (altura de la punta sobre la superficie), u otras magnitudes como la corriente túnel, se miden en función de la posición xy lateral de la superficie que se quiere estudiar. Ahora, se quiere hablar sobre la representación de estos datos, que consiste en asignar a estas alturas medidas los correspondientes niveles de gris para obtener una imagen de forma óptima. Además, el procesamiento de imágenes se emplea para mejorar aún más la representación de dichas imágenes, por ejemplo, eliminando ruido de alta frecuencia, píxeles de ruido o líneas de ruido.

Los datos de la altura de la punta z (señal de salida del bucle de retroalimentación) se adquieren mediante convertidores de digital a analógico (Digital to analogue converter DAC) que tienen una cierta resolución. Se considera que estos convertidores tienen 16 bits, unos 65000 niveles, de forma que se quiere mapear los datos, que ocupan un cierto rango de esos ≈ 65000 niveles, pasándolos a los 265 niveles de gris que forman una imagen.

Se va a discutir para una única línea de escaneo por simplicidad, pero se sigue el mismo proceso para una imagen completa. De modo que, la altura más baja será representada por el color negro, mientras que la altura más alta será el color blanco. Puesto que una línea de escaneo generalmente solo abarca un cierto rango de los 65000 niveles, si se hiciese un mapeo con el rango completo de los 16 bits y la escala de gris de 8 bits de negro a blanco, una gran parte de la superficie no sería visible. Por ejemplo, la línea de escaneo de la figura que se muestra a continuación contiene un rango de unos 800 niveles de altura. Si tomamos los 65000 niveles y los dividimos entre los 256 niveles de gris, se tiene que 256 niveles de altura se corresponden al mismo nivel de gris, mientras que, si se toman solo los 800 niveles y se dividen entre los 256 niveles de gris, la imagen quedaría mapeada con solo tres niveles de gris, consiguiendo que no se pierda información de los datos originales.

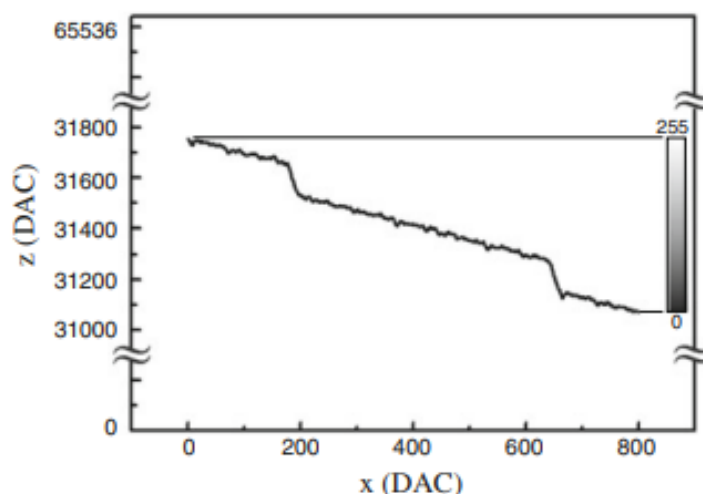


Figura 2.7: Gráfica donde se observa cómo los niveles DAC de la altura pasan a los 256 niveles de gris [1].

Otro efecto importante a tener en cuenta en la representación de los datos topográficos, es la llamada pendiente de escaneo. Los datos reales pueden quedar ocultos debido a la pendiente de escaneo que presentan las líneas de escaneo, esta inclinación se debe a una alineación imperfecta de la muestra con el sistema de coordenadas del elemento piezoeléctrico que realiza el barrido de la muestra. Esta pendiente, que se puede observar en la Figura 2.7, aparece como una línea inclinada en los datos y puede ser tan grande como varios grados. Normalmente, en las imágenes con resolución atómica el rango de altura es muy pequeño, por lo que los datos medidos están muy influenciados por esta pendiente de escaneo. Por ejemplo, si se considera un ángulo grande entre la superficie y el escáner de 3° para un tamaño de imagen de $1\mu m$, la pendiente a través de la imagen será de $h = x \tan \alpha \approx 500\text{\AA}$, es decir, esta pendiente estará presente en todas las imágenes.

Se ve que una pequeña inclinación entre la muestra y el escáner provoca una pendiente sustancial en las imágenes obtenidas, esta pendiente puede ser eliminada mediante una resta de fondo. Este proceso se realiza ajustando a una línea recta los datos de cada línea de escaneo, de modo que se muestren solo las desviaciones con respecto a ese ajuste. Esto se puede observar en la Figura 2.8 c) y d). Esta sustracción del fondo aumenta el contraste de la imagen pero también provoca sombras negras debidas a partes más altas de la línea de escaneo que hacen que la línea de ajuste sea más alta. También existe otro tipo de resta de fondo, que no tiene en cuenta cada línea individualmente, sino toda la matriz de datos medidos. Se trata de restar un plano definido por el usuario, el cual tiene una cierta altura. Se puede observar un ejemplo en la figura siguiente e), f). La ventaja de este tipo de sustracción de fondo es que los sitios con misma altura se muestran en el mismo nivel de gris.

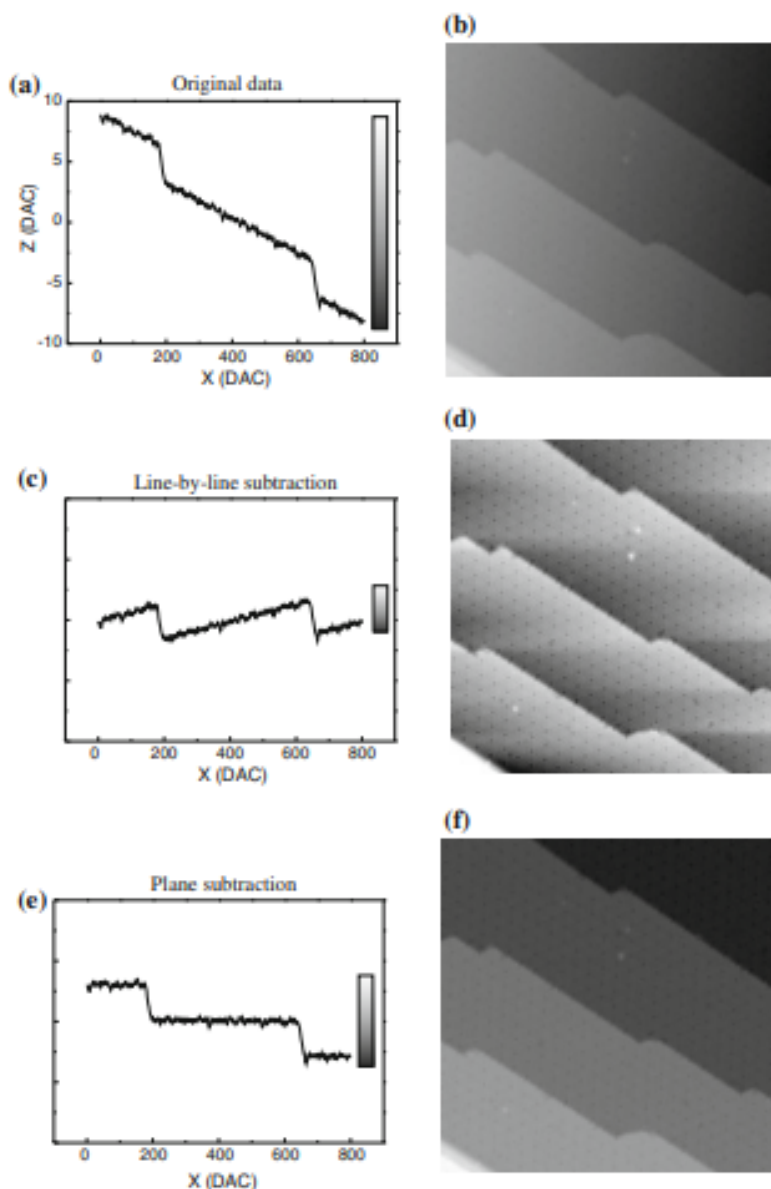


Figura 2.8: Datos STM de la superficie escalonada del Si(111). Comparación de distintos tipos de sustracción de fondo para una única línea de escaneo (izquierda) y para una imagen completa (derecha). a) y b) Datos originales sin resta de fondo. c) y f) Aplicación de la sustracción de fondo línea por línea. e) y f) Aplicación de la sustracción del fondo mediante planos. Tamaño de la imagen de $600\text{\AA}$ y una pendiente de 0.7° entre la muestra y el escáner [1].

En el apartado 3.2 (Procesamiento de imágenes STM), se verán ejemplos de este tipo de nivelación. En concreto, se explicarán la nivelación por planos, la nivelación por facetas, la nivelación por tres puntos y la nivelación por ajuste a un polinomio. Además, se mostrarán una serie de imágenes STM de la superficie del grafito a las que se les han aplicado dichos filtros de nivelación.

Además de las imágenes en escala de grises, también se puede emplear el color en la representación de imágenes. En la representación de color falso se remplace la escala de grises de 8 bits por una paleta de colores. Hay muchas paletas de colores que se pueden usar según se prefiera. En la siguiente figura se puede observar una superficie de Si (7×7) en escala de grises restada línea por línea y a su lado su representación en color falso con la paleta de fuego (del negro al blanco pasando por rojo y amarillo). Debajo se tiene la misma imagen, pero restando el plano en escala de grises y a su lado una representación que emplea un color para cada terraza. También se muestra una representación 3D de la misma imagen. Aunque este tipo de representaciones puede ser útil en ocasiones, se trata de la misma matriz de datos, por lo que la representación en escala de grises es más que suficiente para transmitir la información científica. En los capítulos posteriores, se podrá observar como se ha aplicado una paleta de colores a las imágenes obtenidas en el laboratorio con el objetivo de visualizarlas de forma más agradable [1].

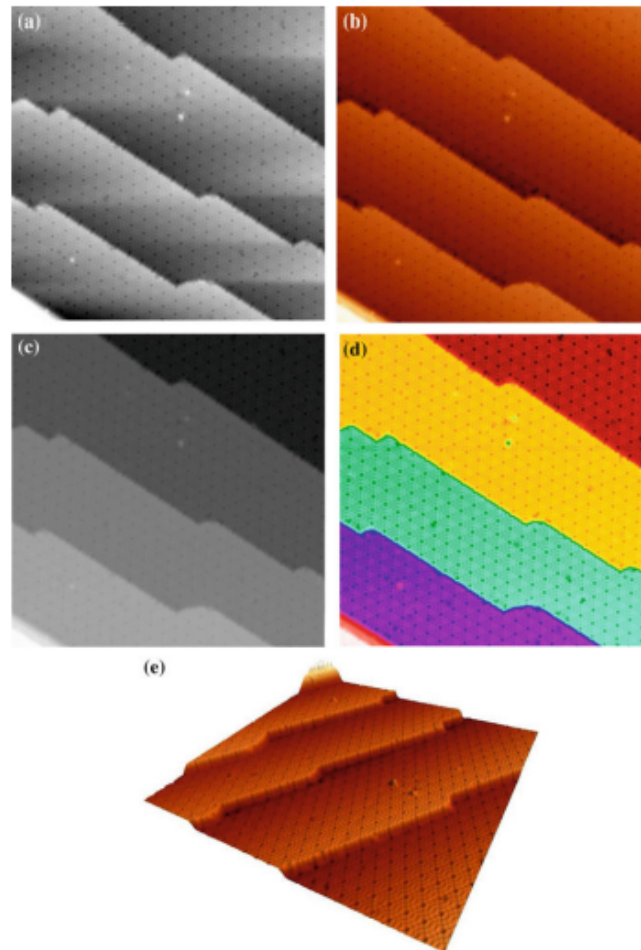


Figura 2.9: Imagen STM de la superficie del Si (7×7) en distintas representaciones. a) Sustracción línea por línea en escala de grises y b) en paleta de colores. c) Sustracción del plano de una terraza en escala de grises y d) con un color diferente para cada terraza. e) Representación en 3D de la imagen.

Capítulo 3

Adquisición y análisis de datos

3.1. Escaneo de muestras con el STM

En este capítulo se va a explicar como se realiza el escaneo de muestras con un STM. En primer lugar, se debe preparar la muestra que se quiere escanear. Por los motivos expuestos anteriormente, en nuestro caso se va a estudiar una superficie de HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite). Las películas delgadas de grafito que se han analizado se han obtenido mediante exfoliación con cinta adhesiva transparente. Se debe pegar un trozo de cinta adhesiva a la superficie de grafito y aplicar un poco de presión. Después, se debe retirar la cinta suavemente, de modo que las capas superiores queden adheridas a la cinta. La superficie debe quedar lo más plana posible.

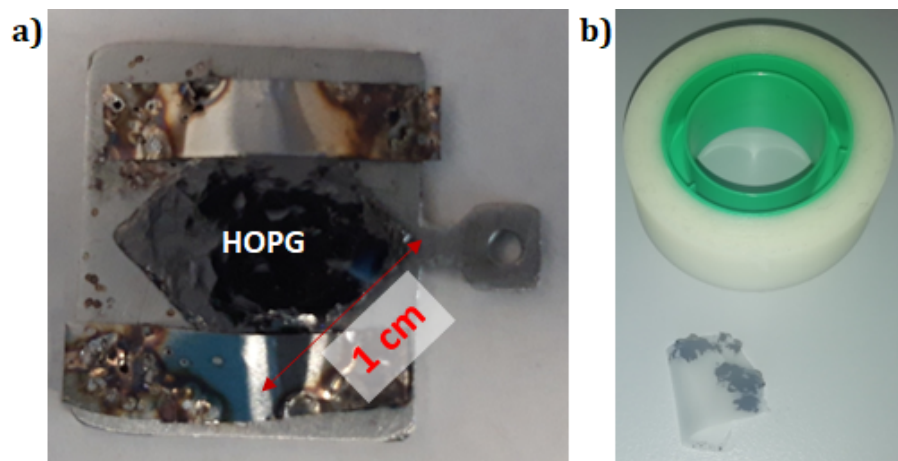


Figura 3.1: a) Portamuestras de acero inoxidable, láminas de tántalo soldadas por puntos y muestra de HOPG. b) Obtención de una muestra de grafito mediante la exfoliación con cinta adhesiva transparente.

Después, se preparó la punta de platino e iridio (Pt 0.8 Ir 0.2) , como se explicó en la sección 2.3. Se colocaron tanto la muestra como la punta en el STM.

Una vez que se enciende la electrónica del STM, se debe comenzar por una aproximación gruesa de la punta hacia la muestra que se quiere analizar. Se debe fijar el bias y la corriente túnel que se desea. Se debe tener en cuenta que si se disminuye el bias, se acerca la punta. Por otra parte, si se disminuye la corriente túnel, la punta se aleja.

La función de auto-aproximamiento permite aproximar la punta a la muestra de forma automática. Este proceso se da en distintos pasos, en cada paso la punta se acerca a la muestra y se verifica la corriente túnel. Si no se ha detectado aún el punto de trabajo que se está pidiendo se pasa al siguiente paso. En cada paso se puede ver como los actuadores piezoeléctricos se extienden y contraen para aproximar y retraer la punta. Cuando se haya alcanzado el punto de trabajo conviene que la punta no esté completamente extendida o retraída, de modo que cuando se realice el escaneo se pueda mover sin llegar al límite. Entonces, mediante el ajuste fino se puede conseguir dejar la punta en un posición intermedia. Esto se muestra en la Figura 3.2, donde la flecha verde, situada a la izquierda, indica la posición de la punta.

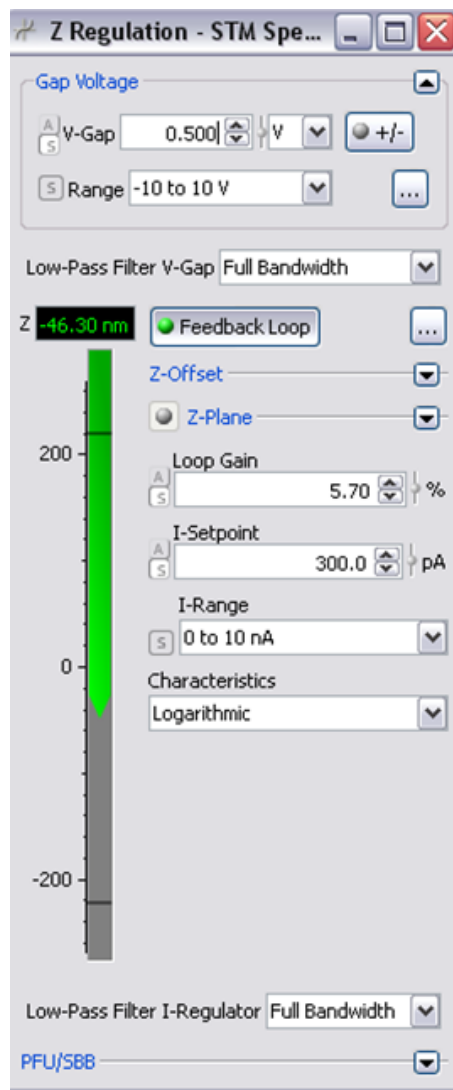


Figura 3.2: Ventana del sistema Matrix que permite fijar el Bias (y su rango), la corriente túnel (y su rango), la ganancia del ciclo de retroalimentación y además, permite visualizar como de extendida o retraída está la punta del STM [10].

Ahora, antes de comenzar el escaneo de la superficie, hay una serie de parámetros que se pueden variar, como los que se pueden observar en la Figura 3.3. En primer lugar, se pueden fijar el número de puntos y el número de líneas que se van a escanear. También se puede determinar la velocidad a la que se quiere escanear la superficie, es decir, la velocidad a la que la punta se mueve durante el escaneo.

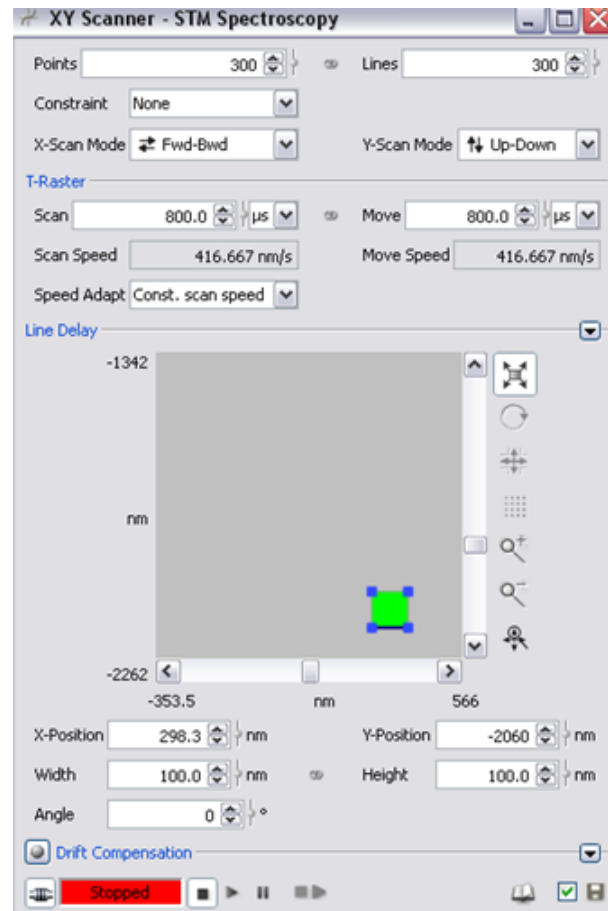


Figura 3.3: Ventana del sistema Matrix que permite fijar los parámetros de escaneo, como el número de puntos, la velocidad de escaneo, el tamaño de la superficie o el punto de partida de la punta STM [10].

En la parte central de la Figura 3.3 se puede visualizar la superficie de la muestra. El cuadrado verde es el encargado de seleccionar la zona que se quiere escanear y su tamaño. Esto también es posible hacerlo determinando las posiciones x e y donde la punta se tiene que situar al comienzo del escaneo. De igual modo, se pueden modificar las dimensiones de la zona de escaneo, así como, el ángulo de escaneo. Por último, si nos fijamos en la parte inferior, a la izquierda se tiene el control que permite conectar y desconectar el microscopio del sistema de control. En cambio, a la derecha se tienen los distintos controles para empezar, pausar o detener el escaneo.

3.2. Procesamiento de las imágenes STM

Ahora se quieren comparar cuatro filtros que se han aplicado a una imagen STM de HOPG con la intención de mejorar su calidad. Por una parte, se verá como ha quedado la imagen STM, donde se puede apreciar las distintas terrazas que presenta la superficie. Por otra parte, se ha incluido una gráfica que muestra un perfil que se ha trazado perpendicular a las terrazas, de modo que se puede observar cómo de planas quedan las terrazas después de aplicar cada filtro mediante la aplicación Gwyddion de procesamiento de imágenes STM.

A continuación, se hará una breve descripción de las características de cada filtro y posteriormente se mostrarán las imágenes que se han obtenido:

-Nivelación por planos (Plane level)

La nivelación por planos suele ser normalmente una de las primeras funciones que se aplican a los datos STM sin procesar. Se calcula un plano a partir de todos los puntos de la imagen y posteriormente se le resta a los datos. Si hay un defecto presente en la superficie, la nivelación por planos permite usar los datos debajo del defecto para el ajuste del plano, es decir, excluir los datos debajo del defecto [11].

-Nivelación por facetas (Facet level)

La nivelación por facetas permite nivelar los datos restando un plano de manera similar a la función de nivelación por planos estándar. Sin embargo, dicho plano se determina de manera diferente. Este filtro consigue que las facetas de la superficie sean lo más horizontales posible. Por lo tanto, para superficies con áreas horizontales planas, conduce a resultados mucho mejores que la nivelación por planos estándar. Sin embargo, no es adecuado para algunos tipos de superficie, como superficies aleatorias, datos con mucho ruido fino o imágenes no topográficas [11].

-Nivelación por tres puntos

La herramienta de nivelación por tres puntos se puede utilizar para nivelar estructuras de superficie más complicadas. Consiste en marcar tres puntos en la imagen que deberían estar al mismo nivel, luego se calcula un plano a partir de estos tres puntos y se resta de los datos [11].

-Nivelación por ajuste a un polinomio

Los datos se ajustan por un polinomio de cierto orden y se resta este polinomio. Es posible que los polinomios horizontal y vertical tengan distinto orden. De forma similar a la nivelación por planos, la sustracción de fondo polinomial puede incluir o excluir los datos que se correspondan a defectos en la superficie [11].

A continuación, se muestran una serie de imágenes STM de la superficie del grafito (HOPG) a las cuales se les han aplicado los distintos filtros de nivelación. A su lado se incluye un perfil trazado sobre la superficie perpendicular a las terrazas atómicas, de modo que se pueda observar qué filtro consigue que las terrazas se presenten de una forma más plana.

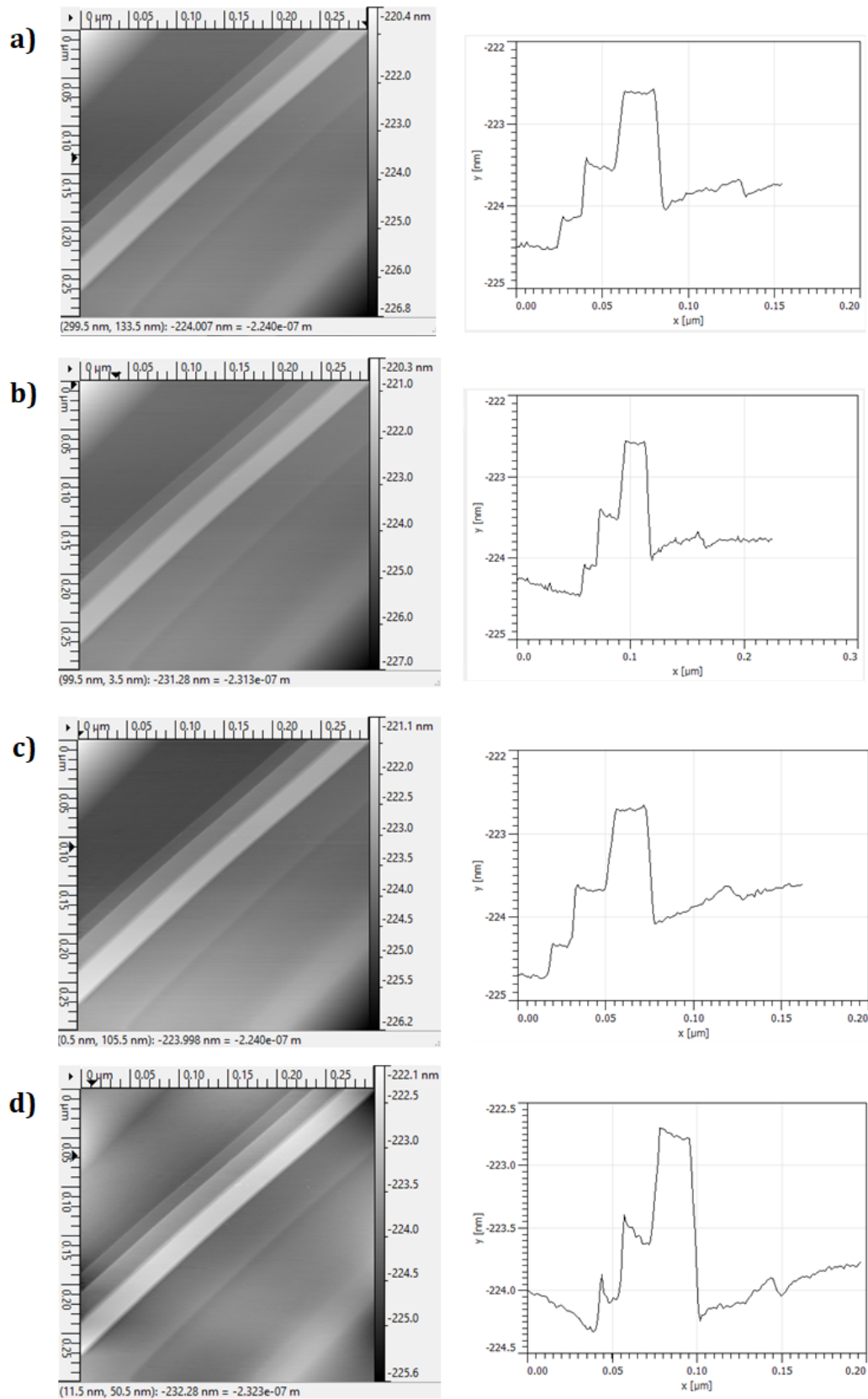


Figura 3.4: a) Imagen topográfica STM de la superficie del grafito y su perfil con la nivelación por planos. b) Imagen topográfica STM de la superficie del grafito y su perfil con la nivelación por facetas. c) Imagen topográfica STM de la superficie del grafito y su perfil con la nivelación por tres puntos. d) Imagen topográfica STM de la superficie del grafito y su perfil con la nivelación por ajuste a un polinomio.

En primer lugar, se presenta la imagen STM del grafito tratada con la nivelación por planos a), luego con la nivelación por facetas b), luego con la nivelación por tres por tres puntos c) y por último, la nivelación por ajuste a un polinomio d). Se puede observar en la Figura 3.4 c), que la nivelación por tres puntos ofrece los mejores resultados, dado que las terrazas atómicas se presentan mucho más planas que con el resto de nivelaciones. Esto se debe a que se han seleccionado de manera manual los tres puntos para formar los planos en cada terraza. La nivelación por planos y la nivelación por facetas ofrecen resultados bastante similares y se puede considerar que funcionan bastante bien. Sin embargo, la nivelación por ajuste a un polinomio, en este caso de orden dos, aporta resultados pobres para esta superficie en concreto.

3.3. Calibración del STM

3.3.1. Calibración en z

Para realizar la calibración del STM en la dirección Z, se va a emplear una imagen del grafito (HOPG) que se ha obtenido en el laboratorio, la misma para la que se han probado los distintos filtros en la sección anterior. Dado que la diferencia de altura entre las distintas terrazas es conocida (0.3354 nm), al obtener estas distancias se verá cual es el factor de calibración necesario que hay que introducir en el STM para que esté correctamente calibrado. Se va a partir de la imagen que se presenta a continuación y se seguirá un proceso para obtener la diferencia de altura entre una terraza y la siguiente.

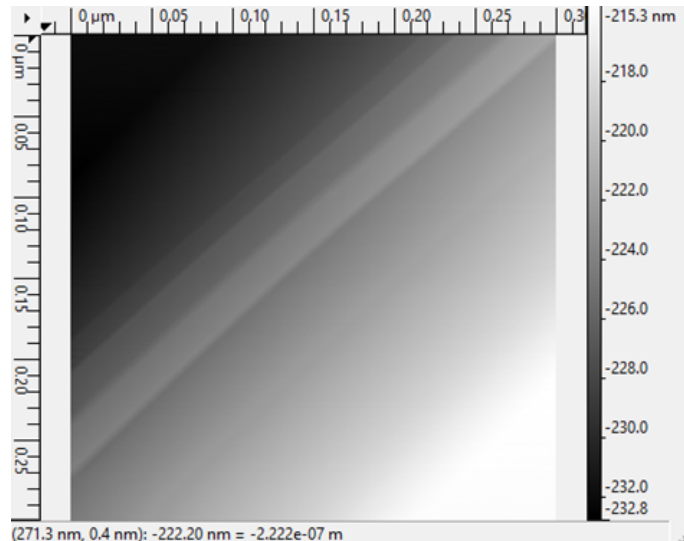


Figura 3.5: Imagen topográfica STM a corriente constante ($I_t = 0.5nA$, $Bias = 0.2V$) de una superficie de grafito (HOPG).

En la Figura 3.5 se pueden apreciar distintas terrazas en la superficie del grafito. No obstante, la imagen no tiene muy buena calidad y es preciso aplicar algunas medidas para mejorar la calidad de la imagen. De esta forma, será más fácil observar las terrazas y medir la diferencia de altura entre ellas. Los distintos pasos se pueden visualizar en la Figura 3.6.

En primer lugar, utilizando el programa de análisis de imagen y espectroscopía Gwyddion, se ha aplicado la nivelación por planos (Figura 3.6 a)). Como se ha visto anteriormente, es el filtro que se aplica en primer lugar a las imágenes pues es una buena primera aproximación. Después, se ha tomado el valor mínimo de la imagen como el cero (Fix Zero). Además, se ha aplicado la nivelación de los tres puntos, con lo que la calidad de la imagen ha mejorado significativamente (Figura 3.6 b)). Como ya se explicó anteriormente, este proceso consiste en seleccionar tres puntos de manera manual que pertenezcan a una misma terraza para que a partir de ellos se calcule el plano que se va a restar a los datos. El siguiente paso no es estrictamente necesario, pero se ha cambiado la gama de colores a la imagen, dado que es más cómodo visualizarlo de esta forma, se ha optado por la paleta de colores Sky (Figura 3.6 c)). Luego, se ha recortado la zona de mayor interés, que es donde se diferencian mejor las distintas terrazas (Figura 3.6 d)). Después, se ha variado el contraste para adaptarlo a las características de la imagen (Figura 3.6 f)). Por último, se ha trazado un perfil perpendicular a las terrazas para comprobar que las medidas aplicadas han dado buen resultado. Efectivamente, se puede observar en la Figura 3.6 g) que las terrazas son planas dentro de la décima de nanómetro.

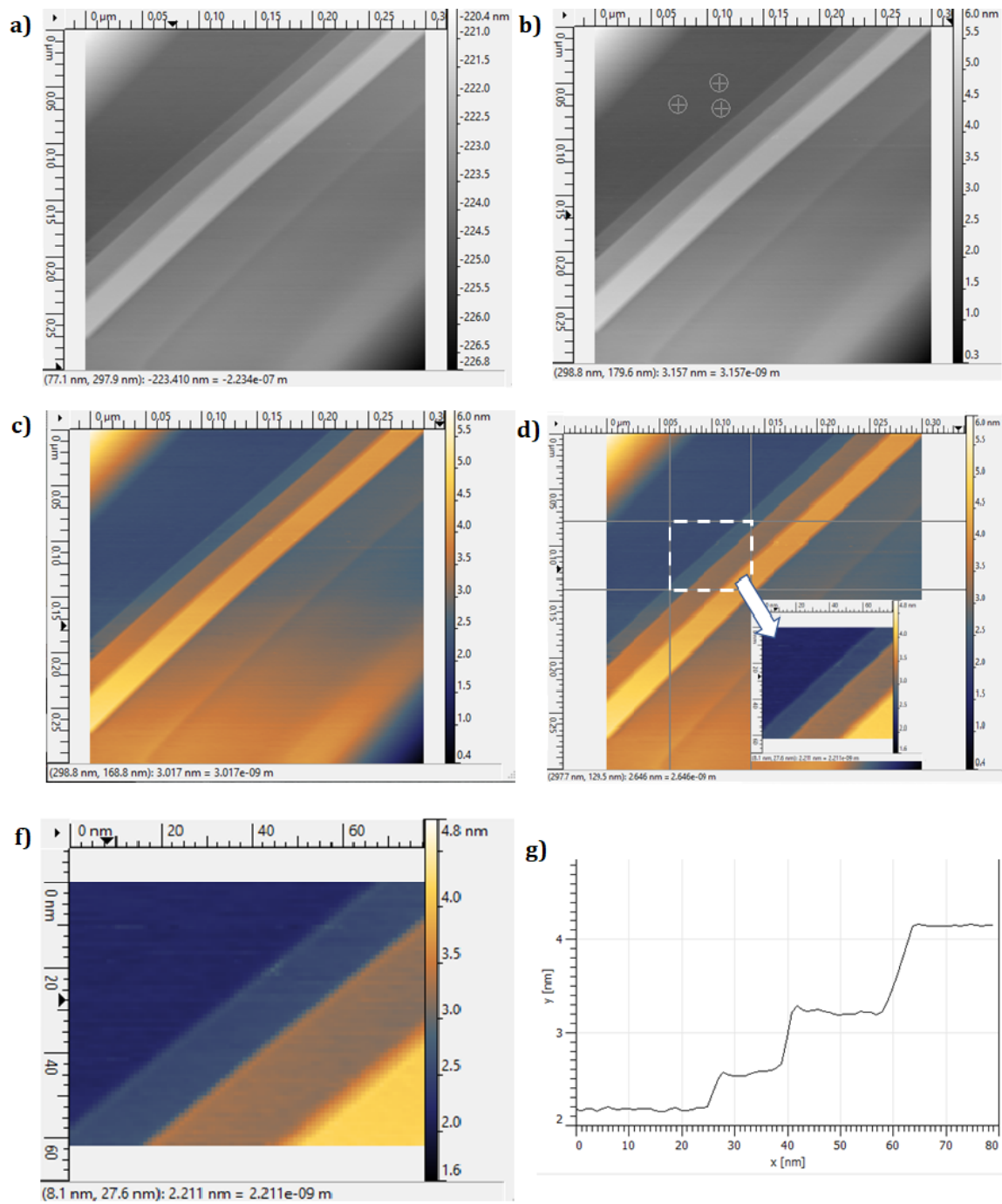


Figura 3.6: Distintos pasos del procesamiento de la imagen de la Figura 3.5 para mejorar la calidad de los resultados.

Ahora, a partir de la imagen obtenida (Figura 3.7 a)) se puede obtener un histograma de la distribución de alturas. Se puede observar que hay cuatro picos que se corresponden con las cuatro terrazas. Mediante una herramienta que permite medir distancias, se han obtenido las distancias entre los distintos picos como se puede ver en la Figura 3.7 b).

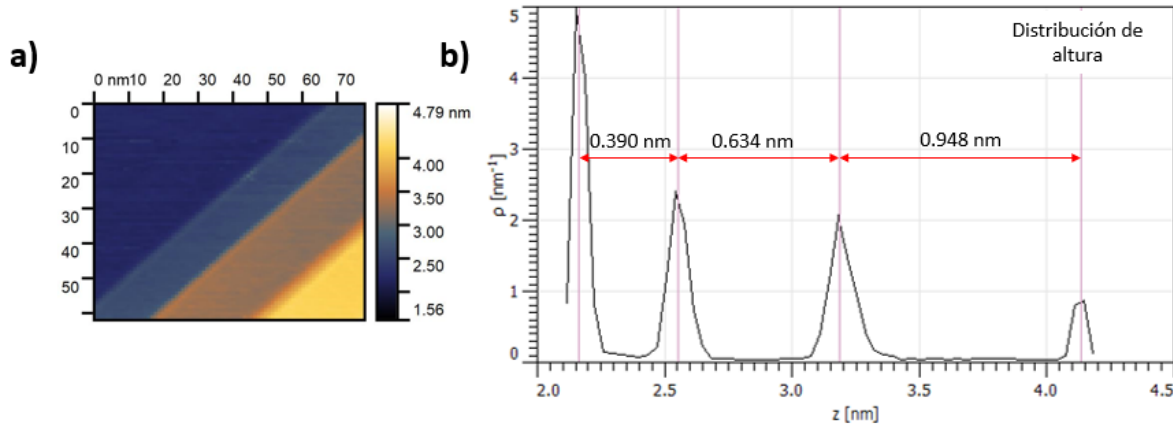


Figura 3.7: a) Imagen topográfica STM a corriente constante ($I_t=0.5$ nA , Bias= 0.2 V) de una superficie de grafito (HOPG). b) Histograma de distribución de alturas de la imagen a) donde la distancia entre picos se corresponde con la diferencia de altura entre terrazas atómicamente planas.

Se sabe que las terrazas atómicas del grafito deben tener una diferencia de altura de 0.3354 nm o un múltiplo de esta cantidad, como se explicó en la sección 1.5. Se divide el escalón doble $0.634/2 = 0.317$ nm y el escalón triple $0.948/3 = 0.316$ nm. Entonces, al hacer la media de los tres escalones, se tiene que la distancia media entre terrazas obtenida experimentalmente es de $(0.390 + 0.317 + 0.316)/3 = 0.341$ nm, por lo que el factor de calibración será:

$$F_{\text{calibración}Z} = \frac{\Delta z_{\text{experimental}}}{\Delta z_{\text{teórico}}} = \frac{0.341}{0.335} = 1.02$$

Por lo tanto, se debe introducir este factor de calibración en z para obtener unas medidas precisas cuando se emplee el STM.

3.3.2. Calibración en xy

También se desea obtener el factor de calibración en las direcciones X e Y, de modo que a partir de la Figura 3.8 se van a medir las distancias entre los átomos de grafito (HOPG) y se van a comparar con el valor teórico.

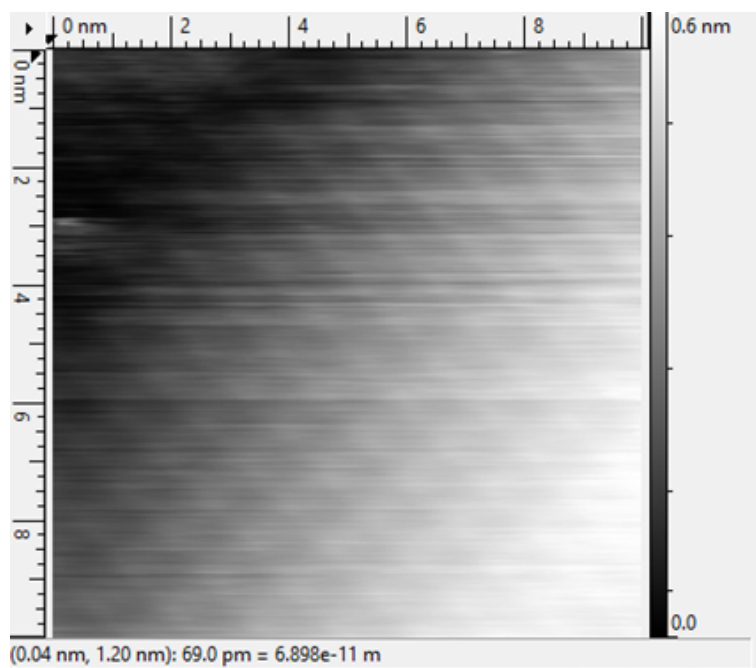


Figura 3.8: a) Imagen topográfica STM a corriente constante ($I_t = 0.5$ nA , $Bias = 0.2$ V) de una superficie de grafito (HOPG).

Para que se pueda determinar con más precisión la distancia entre átomos, se va a tratar la imagen STM para mejorar su calidad, de acuerdo a lo expuesto en la sección 2.5. El proceso se puede observar en la Figura 3.9. En primer lugar, se realizó una nivelación por plano, se puede observar que se visualizan mejor los átomos de la superficie (Fig. 3.9 a)). En esta ocasión, pese a que en la sección anterior no ofrecía grandes resultados, se optó por la nivelación por ajuste a un polinomio de grado tres (Fig. 3.9 b)). Después, se cambió la paleta de colores, de nuevo se escogió la paleta Sky (Fig. 3.9 c)). Por último, se modificó el contraste de la imagen, de esta forma los átomos se muestran en tonos amarillos y las posiciones interatómicas en tonos azules (Fig. 3.9 d)).

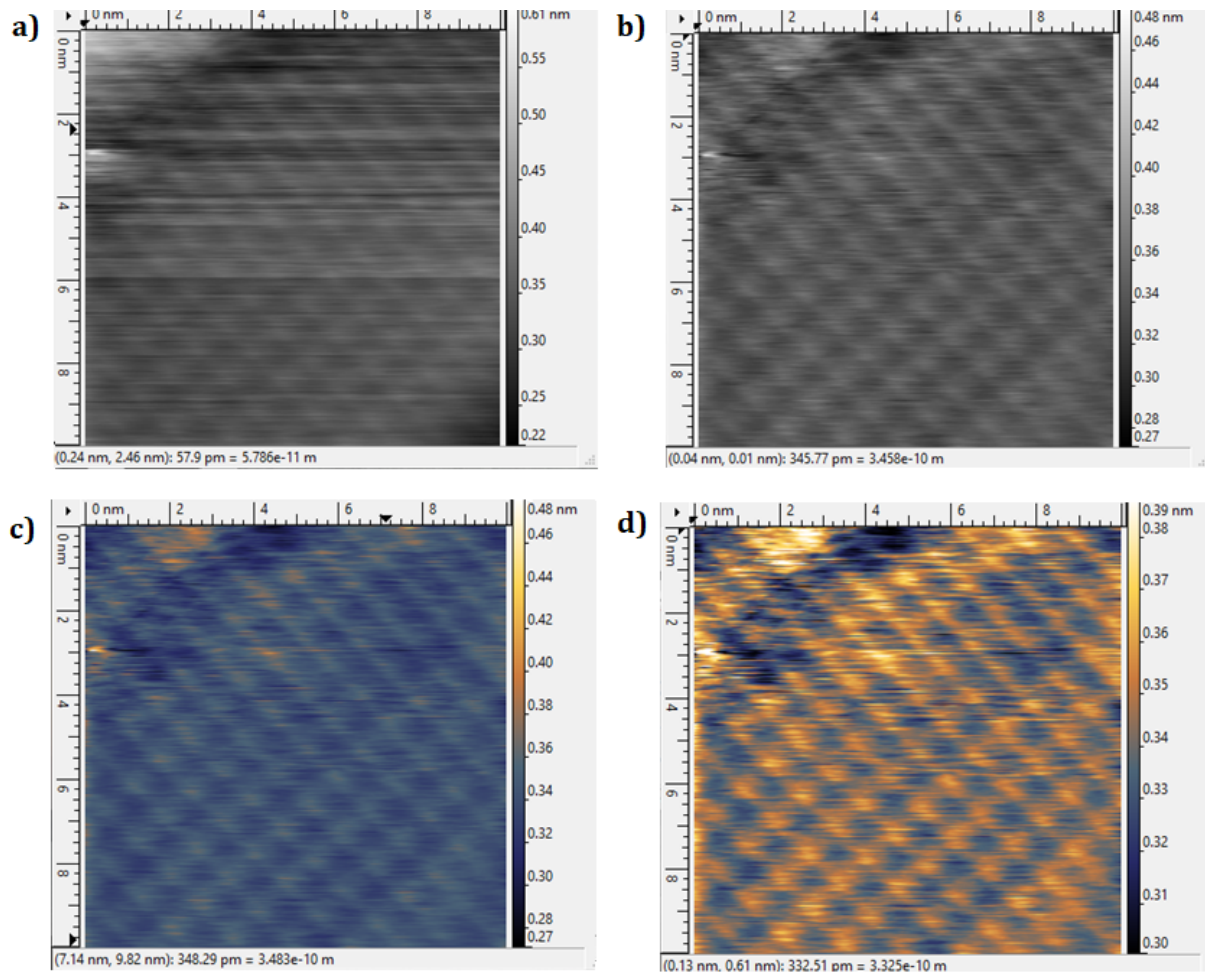


Figura 3.9: Distintos pasos del procesamiento de la imagen de la Figura 3.8 para mejorar la calidad de los resultados. a) Nivelación por plano. b) Nivelación por ajuste a un polinomio de grado tres. c) Cambio a la paleta de colores Sky. d) Cambio del contraste de la imagen.

Ahora, se puede proceder a medir las distancias entre átomos para obtener el factor de calibración en x e y. Primero se hará de forma manual para que se comprenda mejor el proceso. En la Figura 3.10 a) se puede ver como se ha trazado un perfil que une los distintos átomos en una dirección. Entonces, si se mide la distancia entre los picos del perfil (Fig. 3.10 c)), se obtienen varios valores de las distancias entre átomos. Lo mismo para la otra dirección (Fig. 3.10 b) y d)).

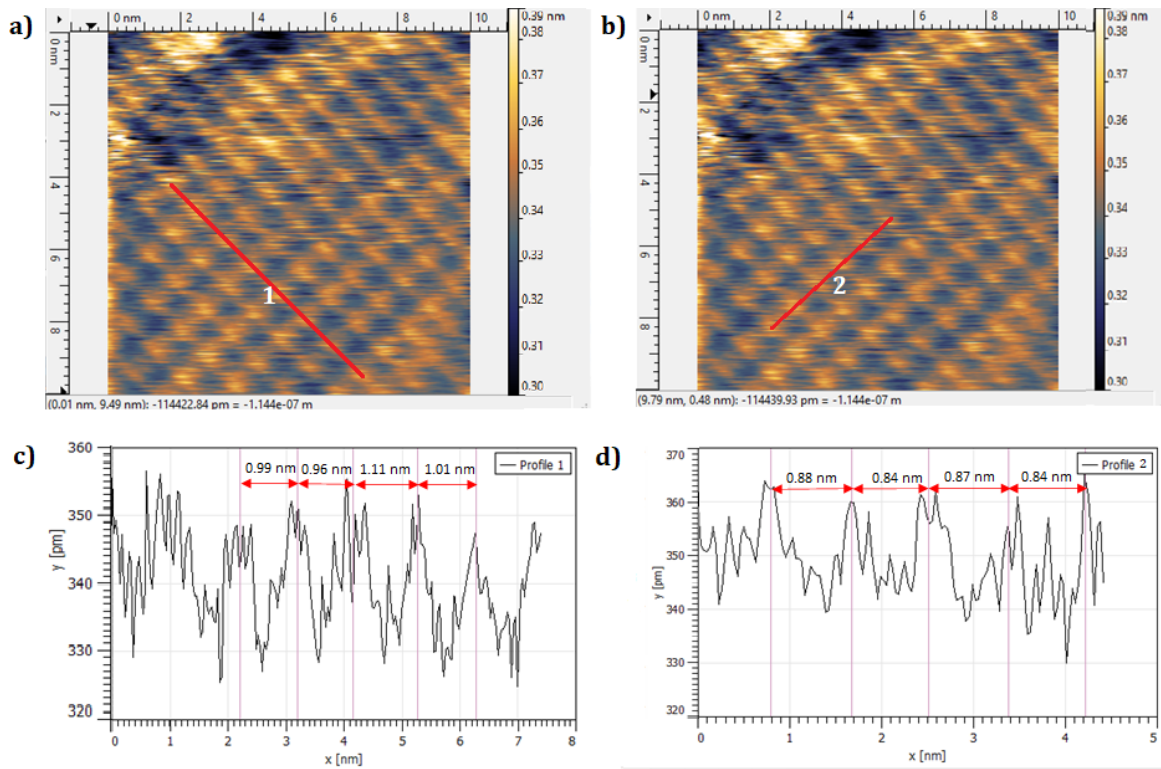


Figura 3.10: a) y b) Trazado de perfiles sobre la imagen topográfica para medir la distancia entre las posiciones atómicas, así como la altura atómica aparente de tan solo unos picómetros. c) y d) Distancias entre los picos de dichos perfiles.

No obstante, la aplicación Gwyddion posee una herramienta que traza la malla de átomos de forma automática, se puede observar en la Figura 3.11 a). Con esta información realiza un promedio de las distancias entre todos los átomos y los presenta como los vectores a_1 y a_2 , como se ve en la parte b) de la Figura 3.11. Se puede ver que se obtienen valores cercanos a los que se habían obtenido manualmente.

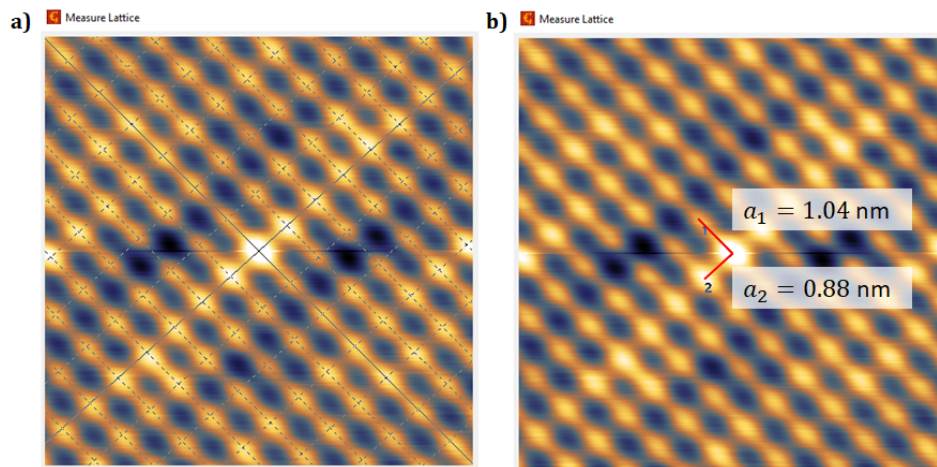


Figura 3.11: a) Trazado de la malla atómica de forma automática. b) Vectores de las distancias atómicas obtenidos promediando de forma automática.

Entonces, se debe realizar un promedio de los valores obtenidos para calcular el factor de calibración:

$$a = \frac{a_1 + a_2}{2} = 0.96\text{nm}$$

Por lo que, sabiendo que el valor teórico es 0.246nm (Sección 1.5), se obtiene un factor de calibración xy:

$$F_{\text{calibración}XY} = \frac{a_{\text{experimental}}}{a_{\text{teórico}}} = \frac{0.96}{0.246} = 3.9$$

Por lo tanto, se debe introducir este factor de calibración en x e y cuando se emplee el STM.

3.4. Espectroscopía

Además de escanear las superficies para obtener una imagen topográfica, se puede realizar una espectroscopía. La adquisición de datos para una espectroscopía es muy similar a la adquisición de datos topográficos: en el eje independiente se tiene o bien el voltaje V , o bien la separación punta-muestra Z , mientras que el canal de medición toma datos de como varía la corriente túnel para un punto concreto.

A continuación, se muestra un diagrama esquemático de los tiempos de demora y adquisición tanto para la espectroscopía V , como para la espectroscopía Z , se puede ver que el proceso es el mismo para ambas[12].

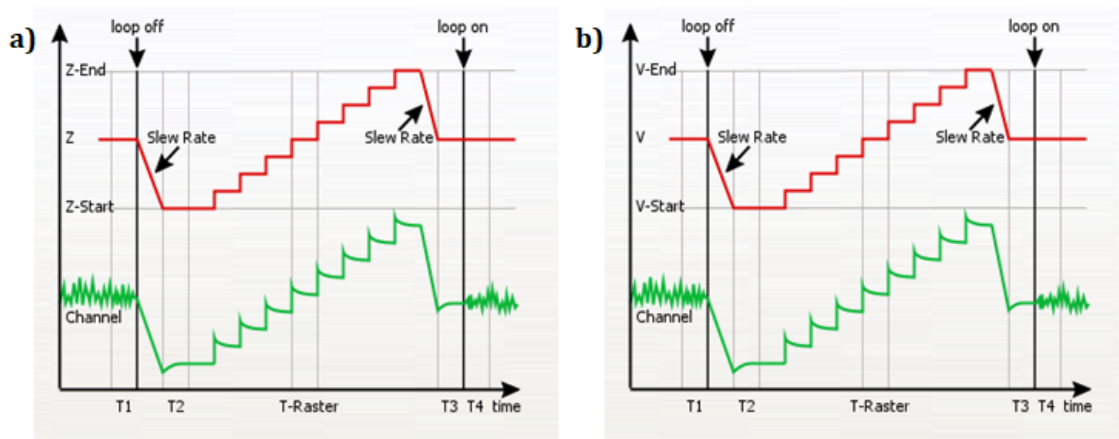


Figura 3.12: a) Diagrama esquemático de los tiempos de demora y adquisición de la espectroscopía Z . b) Diagrama esquemático de los tiempos de demora y adquisición de la espectroscopía V [10].

La aplicación Matrix permite variar ciertos parámetros a la hora de realizar la espectroscopía, como el voltaje o la distancia punta-muestra iniciales y finales, el número de puntos que se toman o el intervalo de tiempo entre dos puntos dentro de la misma curva. Al comienzo, la punta se mueve al punto de la superficie donde se quiere medir. Durante este proceso, se utilizan los parámetros fijados para el escaneo XY y además, se mantiene activado el bucle de retroalimentación. Una vez que la punta se sitúa en ese punto, se espera un tiempo $T1$ con el bucle de retroalimentación aún encendido para

tener en cuenta una posible fluencia piezoeléctrica. Después, se apaga el bucle de retroalimentación hasta el tiempo T3. Además, está el tiempo T2 que asegura unas condiciones estables antes de realizar la primera medición. A continuación de T2, se adquieren los primeros datos después del tiempo de demora inicial que garantiza una corriente túnel estable después del cambio del voltaje del gap [12].

Ahora, se van a presentar algunos de los resultados que se han obtenido al realizar la espectroscopía. En primer lugar, se mostrarán los resultados para una espectroscopía Z y luego para una espectroscopía V.

3.4.1. Espectroscopía Z

Se ha realizado una espectroscopía Z y se ha obtenido la curva $I(Z)$ que se muestra en la Figura 3.13 a). Se puede observar el decaimiento exponencial de la corriente túnel con el aumento de la distancia entre la punta y la muestra. Este decaimiento varía para cae material, por lo que midiendo la curva $I(Z)$, es posible calcular la función trabajo de la muestras metálicas (suponiendo la función trabajo de la punta conocida). En este caso, la corriente túnel se puede aproximar por:

$$I(Z) = cte \cdot \exp\left(-\frac{2\sqrt{m_e(\Phi_{punta} + \Phi_{muestra})}Z}{\hbar}\right) \quad (3.1)$$

Por tanto, si se toma el logaritmo queda:

$$\ln(I(Z)) = \ln(cte) - \frac{2\sqrt{m_e(\Phi_{punta} + \Phi_{muestra})}Z}{\hbar} = \ln(cte) - \kappa Z \quad (3.2)$$

Donde el valor de κ describe el decaimiento exponencial de $I(Z)$:

$$\kappa = \frac{2\sqrt{m_e(\Phi_{punta} + \Phi_{muestra})}}{\hbar} \quad (3.3)$$

De esta forma, se puede estimar el valor de la función trabajo de la muestra, en nuestro caso del grafito, conociendo la pendiente de la curva $\ln(I(Z))$ [4]. A continuación, se muestra tanto la curva $I(Z)$ como el logaritmo de $I(Z)$ con su ajuste lineal:

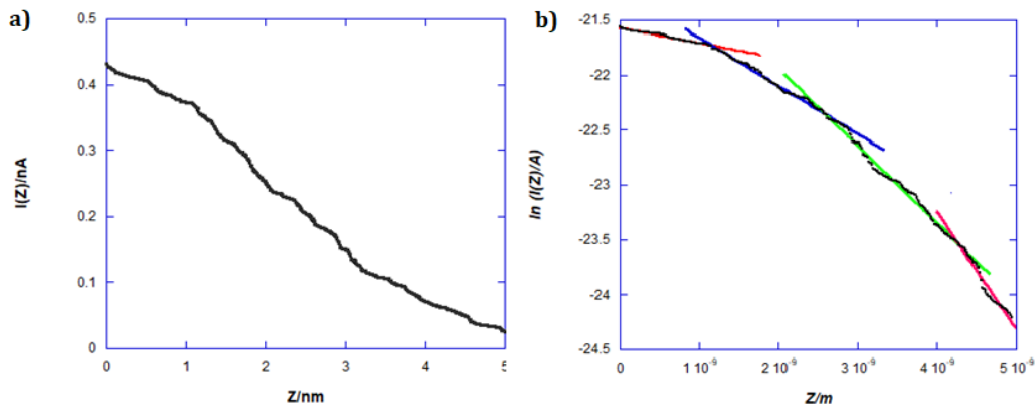


Figura 3.13: a) Corriente túnel en función de la distancia punta-muestra. b) Logaritmo neperiano de la corriente túnel en función de la distancia punta-muestra en negro. Ajuste lineal de la curva por tramos cuya ecuación es: $\ln(I(Z)) = cte - \kappa Z$.

El ajuste de la curva se hizo por tramos para que cada zona tuviese un comportamiento lineal. Se han seleccionado cuatro tramos cuyos ajustes se muestran en rojo, azul, verde y rosa. Los valores de la pendiente obtenidos para cada tramo son: $\kappa_{rojo} = (1.37 \pm 0.02) \cdot 10^8$, $\kappa_{azul} = (4.38 \pm 0.03) \cdot 10^8$, $\kappa_{verde} = (7.03 \pm 0.06) \cdot 10^8$ y $\kappa_{rosa} = (1.07 \pm 0.04) \cdot 10^9$. Ahora suponiendo el valor teórico de la función trabajo del platino-iridio como $5.1eV$ [13], se podría calcular un valor de la función trabajo del grafito para cada pendiente, de modo que se pueda comparar con el valor teórico de $4.6eV$ [14].

$$\Phi_{muestra} = \frac{\left(\frac{\kappa\hbar}{2}\right)^2}{m_e} - \Phi_{punta} \quad (3.4)$$

Para que diesen unos resultados razonables, el valor de la pendiente debería ser $\kappa \approx 2.25 \cdot 10^{10}$. Sin embargo, los valores que se han obtenido difieren incluso hasta un par de órdenes de magnitud. Por esto, el primer término de la resta de la ecuación 3.4 es menor que la función trabajo de la punta. Esto significa que se obtienen valores negativos para la función trabajo de la muestra, lo cual carece de sentido. Puede que tomando otros tramos para realizar el ajuste lineal se consiguiese un valor más cercano al esperado, por ejemplo el tramo en rosa difiere menos que el resto con el valor que se buscaba.

Hay varios motivos por los que se podría esperar un resultado discrepante con el valor teórico de la función trabajo. En primer lugar, se debe tener en cuenta que las medidas pueden verse afectadas por la presencia de contaminación en la superficie de la muestra o en la punta. La presencia de dicha contaminación en los electrodos puede reducir la altura efectiva de la barrera de potencial, es decir, de la función trabajo. Una forma de obtener mejores resultados sería realizar el experimento a bajas temperaturas, ya que se mejora la estabilidad mecánica. Las condiciones de ultra alto vacío permiten trabajar con superficies mejor definidas y más limpias [15].

Además, las características topográficas pueden producir una contribución de energía cinética a la aparente altura de la barrera. La diferencia de esta contribución entre protuberancias y trincheras atómicas es del orden de 1 eV. Otro factor a tener en cuenta es la punta, se ha supuesto su función trabajo, pero en realidad es desconocida, distintas formas de la punta provocan distintas barreras de potencial. Sería interesante medir en distintas zonas de la superficie y con distintas puntas, con el objetivo de ver como varía la función trabajo en función de estos factores [16].

No obstante, aunque no se hayan obtenido unos resultados compatibles con el valor esperado, se ha podido observar que efectivamente la corriente túnel varía de forma exponencial con la distancia entre la punta y la muestra. También se ha podido explicar el método que permite estimar la función trabajo de las muestras. Incluso ha servido para recordar que al trabajar con estas escalas es muy importante tener en cuenta factores como la limpieza de las muestras, ya que pueden alterar significativamente los resultados.

3.4.2. Espectroscopía V

En esta sección se presentan algunos resultados obtenidos al realizar una espectroscopía V. Se han obtenido un par de curvas $I(V)$ midiendo en el laboratorio, que nos permiten distinguir entre un material metálico y un aislante. Dichas curvas se presentan a continuación:

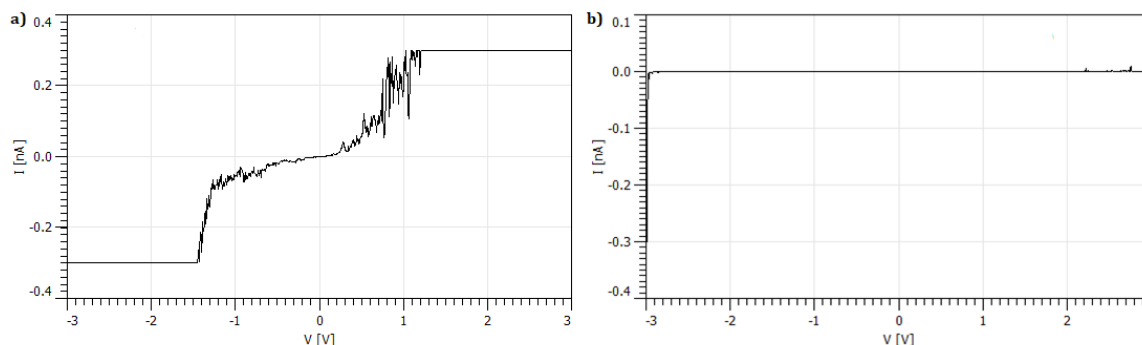


Figura 3.14: Curvas $I(V)$ para caracterizar el estado eléctrico de la punta. (a) Punta que apenas muestra gap aislante frente a (b) donde se aprecia un gap aislante mayor de 3 eV.

En la Figura 3.14 a) se ha obtenido la curva $I(V)$ en un punto de la superficie cuando la punta del STM se estaba comportando como un metal, pues se puede observar como varía la corriente túnel al variar el voltaje (conduce de $-1.5V$ a $1.5V$ aproximadamente). No obstante, en la parte b) de la Figura 3.14 se puede ver que la corriente túnel permanece nula para todo el rango del voltaje, en este caso la punta del STM se está comportando como un material aislante. Esto puede deberse a que se haya pegado suciedad a la punta. En ocasiones, mientras se emplea el STM, se adhiere algún componente no deseado a la punta haciendo que la punta no conduzca o que la imagen que se obtiene presente muchos defectos. Una forma de solucionar este problema es aplicar un pulso de voltaje a la punta con la intención de que la suciedad se desprenda. El sistema Matrix permite controlar el valor del voltaje aplicado, así como, el tiempo durante el que se desea aplicar.

Capítulo 4

Conclusiones

En primer lugar, cabe resaltar la importancia de un STM. Como se dijo al principio del trabajo, hoy en día hay una marcada tendencia en ciencia y tecnología hacia el uso de nanotecnología, por lo que es vital tener herramientas que permitan alcanzar estas escalas. Además, cada vez se emplean nuevos materiales con propiedades únicas y para su desarrollo es indispensable conocer su estructura atómica. El STM es un ejemplo muy claro de los logros de la ciencia, se puede ver como se ha evolucionado desde las primeras ideas sobre el átomo hasta la actualidad, donde somos capaces de obtener imágenes topográficas de las superficies de los materiales.

En este trabajo, se hace un resumen de los principios básicos de funcionamiento de un STM. Se muestra un ejemplo práctico de la utilidad del efecto túnel, del que tanto se habla en las clases de física cuántica. La profunda comprensión de este fenómeno hace posible la obtención de imágenes con resolución atómica mediante una técnica que puede parecer simple a priori, como es el escaneo con una punta sobre la superficie, como si se tratase de un tocadiscos. Pese a que escapa bastante de los conocimientos adquiridos durante el grado, se quiso hacer un esbozo de la teoría de Bardeen para el tunelamiento, así como de sus aproximaciones. También se hizo un repaso de los modos de escaneo, lo que permite comprender mejor cómo funciona el microscopio.

Además, se ha tratado de indicar los principales componentes del STM con el que se realizaron las medidas, de modo que se entienda la estructura del dispositivo experimental. También, se explicaron brevemente algunos de los aspectos técnicos más importantes, pues además de la teoría, es importante tener presente el modo en que es posible desarrollar una herramienta con tanta resolución como un STM. Tanto los actuadores piezoeléctricos, como la preparación de la punta, o el bucle de retroalimentación permiten que la adquisición de datos sea muy precisa, algo clave cuando se trata de escalas atómicas. Luego, para sentar unas bases que permitan entender el trabajo realizado con las imágenes STM, se exponen las claves sobre la representación de datos y el procesamiento de imagen. Este punto permite entender el último paso del proceso, que es la formación de las imágenes a partir de los datos obtenidos.

Por último, se presenta la parte más interesante del trabajo, pues no se trata únicamente de información teórica. Se puede seguir el proceso de escaneo de una muestra de HOPG, cuya estructura se había explicado anteriormente. También permite visualizar el funcionamiento del sistema Matrix con el que se adquieren los datos. Además, para com-

plementar la sección 2.5, se explican distintas formas de procesar las imágenes obtenidas y se aplican estos métodos a una misma imagen con el objetivo de compararlos. Esto muestra cómo se deben probar o combinar distintos métodos hasta conseguir la calidad de imagen deseada. Al realizar este proceso, se adquirieron destrezas en el empleo de una aplicación de procesamiento de imágenes, como es Gwyddion. A continuación, se presentan los resultados de la calibración del STM, tanto en la dirección z como en la xy . Este proceso es fundamental para cualquiera que quiera comenzar a escanear superficies. En este paso fue clave el procesamiento de las imágenes, así como la comprensión de la estructura atómica del HOPG. Para finalizar, se incluyen los resultados obtenidos mediante espectroscopía. En el apartado de espectroscopía Z se muestra la curva $I(Z)$ que se ha obtenido y se explica cómo obtener la función trabajo de la muestra a partir de su pendiente. Aunque no se obtuviese el resultado esperado, es suficiente para comprender el proceso. Por otra parte, al analizar las curvas $I(V)$, se ha podido distinguir cuando la punta se comporta como un metal o cuando se está comportando como un aislante. Que la punta no conduzca es un problema que sucede normalmente en el laboratorio, debido a la adhesión de otros materiales.

En conclusión, este trabajo me ha permitido adquirir las ideas más sustanciales para entender los fundamentos desde el punto de vista teórico, los aspectos técnicos más relevantes, cómo se adquieren y cómo se tratan los datos obtenidos con el STM.

Bibliografía

- [1] Voigtländer, B. (2015). *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. Springer Publishing.
- [2] Holonyak, JR., Nick. «JOHN BARDEEN 1908-1991». National Academy of Engineering. Consultado el 4 de agosto de 2022
- [3] *HOPG detailed description*. (s.f.). Recuperado 17 de agosto de 2022, de [http://nanoprobes.aist-nt.com/apps/HOPG\\$\\$\\$20info.htm](http://nanoprobes.aist-nt.com/apps/HOPG$$$20info.htm)
- [4] Scanning Tunneling Microscopy Nanoscience and Nanotechnology Laboratory course "Nanosynthesis, Nanosafety and Nanoanalytics" LAB2 Universität Siegen updated by Jiaqi Cai, April 26, 2019
- [5] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K. (2009, 14 enero). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109-162. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>
- [6] Álvarez, F. "Preparación de supercondensadores de grafeno por deposición electroforética" Universidad Carlos III de Madrid <https://core.ac.uk/download/pdf/288499053.pdf>
- [7] On the STM imaging contrast of graphite : towards a " true" atomic resolution F. Atamny,* O. Spillecke and R. Schlogl Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Dahlem), Germany 1999
- [8] *Variable Gain Low Noise Current Amplifier DLPCA-200* <https://www.femto.de/images/pdf-dokumente/de-dlpca-200.pdf>
- [9] Scanning Tunneling Microscopy Specific Assignment: STM study of HOPG and Gold films https://depts.washington.edu/nanolab/NUE_UNIQUE/Lab_Units/5_Lab_Unit_STM.pdf
- [10] *MATRIX SPM Control - Scienta Omicron*. <https://scientaomicron.com/en/Instruments/SPMs/MATRIX-SPM-Controller#more-information>

-
- [11] Klapetek, Necas, Anderson, P. D. C. (2022). *Data Levelling and Background Subtraction*. gwyddion.net. Recuperado 17 de agosto de 2022, de <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/leveling-and-background.html>
- [12] Matrix Application Manual, Scanning Probe Microscopy, Omicron NanoTechnology
- [13] Gaillard N. (2006) “Etude des Propriétés Morphologiques, Electriques et Chimiques de l’Interface Metal / Isolant et de leur Impact sur les Performances de la Capacité TiN/Ta₂O₅/TiN”. PhD thesis, University Joseph Fourier.
- [14] The thermionic constants of metals and semi-conductors I. Graphite. (1952, 24 junio). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 213(1113), 143-157. <https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0116>
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel (1981) “Tunneling through a controllable vacuum gap” IBM Zurich Research Laboratory. 8803 Rüschlikon-ZH. Switzerland.
- [16] Neda Noei, Alexander Weismann and Richard Berndt (2018) “Apparent tunneling barrier height and local work function of atomic arrays” Beilstein J. Nanotechnol.