

PROJECTE FINAL DE CARRERA

PREPARACIÓ DE PUNTES DE TUNGSTÈ PER A MICROSCÒPIA D'EFECTE TÚNEL (STM)

Autor del projecte: Xavier QUERO MARÍN

Directora del projecte: Veronique LANGLAIS

Titulació: ENGINYERIA DE MATERIALS

Any acadèmic: 2009-2010

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria (ETSE)

Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)



Les sotassignades FAN CONSTAR que el present treball de final de carrera, que porta per títol:

PREPARACIÓ DE PUNTES DE TUNGSTÈ PER A MICROSCÒPIA D'EFECTE TÚNEL (STM)

i que presenta en Xavier Quero Marín per a optar al títol d'Enginyer de Materials per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha estat realitzat en aquesta universitat sota la seva direcció, i que tots els resultats presentats i l'anàlisi corresponent són fruit de la investigació realitzada per l'esmentat candidat.

I per a que se'n prengui coneixement i als efectes que correspongui, signen aquest certificat.

Dra. Veronique Langlais

Grup de Física de Materials II

Universitat Autònoma de Barcelona

Dr. Santiago Suriñach

Grup de Física de Materials II

Universitat Autònoma de Barcelona

Índex

1	Introducció general	3 - 8
2	Objectiu i abast	9 - 10
3	Preparació de puntes de tungstè	11 - 43
3.1	Introducció	11
3.2	Característiques òptimes de les puntes a obtenir	12
3.3	Obtenció electroquímica de puntes de tungstè	12
3.3.1	Principi de funcionament d'una cel·la electroquímica	12
3.3.2	Reacció electroquímica	14
3.3.3	Dispositiu experimental	16
3.4	Procés experimental	19
3.4.1	Temps de reacció	19
3.4.2	Forma i simetria	22
3.4.3	Estudi de la longitud de la punta	35
3.4.4	Estudi del radi de curvatura	38
3.4.5	Factor de forma	41
3.5	Condicions d'obtenció de les puntes de tungstè	43
4	Tractaments <i>in situ</i> de la superfície	44 - 58
4.1	Introducció	44
4.2	Anàlisi i tractament <i>ex situ</i>	45
4.2.1	Anàlisi superficial EDS	45

4.2.2	Tractament químic de la superfície	47
4.3	Anàlisi i tractament <i>in situ</i> de la superfície de la punta	48
4.3.1	Anàlisi de la superfície de les puntes per STS	50
4.3.2	Tractament superficial de la punta (bombardeig iònic)	51
4.3.3	Tractament superficial de la punta (recuit)	55
4.3.4	Característica I(V) d'una punta bombardejada	57
4.4	Condicions òptimes del tractament de la superfície de les puntes	58
5	Validació de les puntes pel microscopi d'efecte túnel	59 - 67
5.1	Introducció	59
5.2	Característiques d'Or	59
5.2.1	Propietats físiques	59
5.2.2	Estructura cristal·lina	60
5.3	Preparació de la mostra d'Au(110)	61
5.3.1	Bombardeig iònic	61
5.3.2	Tractament tèrmic de recuit	62
5.4	Obtenció i anàlisi de les imatges STM	64
6	Conclusió	68 - 70
7	Referències	71 - 73
	Agraïments	74
	Resum	

1 Introducció general

El microscopi d'efecte túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) és un poderós i útil instrument per la investigació i caracterització de superfícies conductores que permet visualitzar la topografia de superfícies a escala atòmica, possibilita la realització de mesures espectroscòpiques i ha obert noves perspectives d'investigació en nombroses àrees tal com l'estat sòlid, superconductors, microelectrònica i biologia, pel fet de ser un mètode no destructiu.

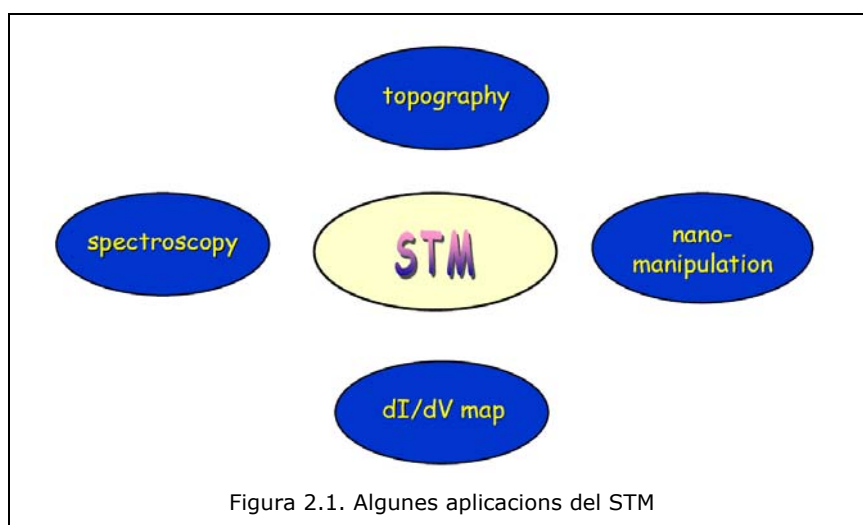
Al any 1981, l'efecte túnel va ser demostrat arran de les investigacions realitzades pels científics Gerd Binnig i Heinrich Rohrer al laboratori de recerca de IBM a Zurich. Aquestes investigacions anaven encaminades a l'estudi de les propietats elèctriques d'òxids prims crescuts sobre superfícies i van donar com a resultat l'observació de l'efecte túnel combinant la habilitat de escanejar d'una punta de tungstè sobre una mostra de platí. Pel desenvolupament d'aquesta tècnica, G. Binnig i H. Rohrer van ser guardonats amb el premi Nobel de física en 1986 [1].

En un espai de temps relativament petit, la microscòpia d'efecte túnel ha sofert un gran desenvolupament donant lloc a molts i interessants resultats. Amb l'aparició dels primers instruments comercials, els STM tendeixen a convertir-se en una eina habitual en tots els laboratoris que treballen en l'estudi de superfícies.

En comparació amb altres microscopis analítics existents avui dia, el STM presenta diferents avantatges [2]. La primera i potser la més important i diferenciadora es l'alta

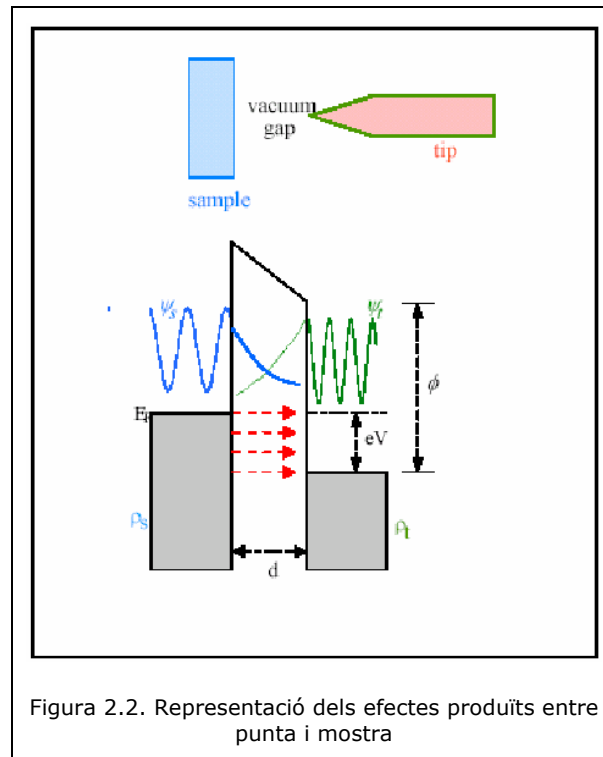
resolució espacial en les imatges produïdes arribant fins i tot a la resolució atòmica. També es important la capacitat que té de treballar a diferents condicions, buit, solucions, atmosfera inerta, el fet de no alterar les propietats de la mostra davant l'observació i la possibilitat de fer mesures espectroscòpiques.

L'evolució del STM ha portat cap a noves aplicacions, com a ara el microscopi de força atòmica (AFM) la litografia i escriptura sobre superfícies a escala nanomètrica.

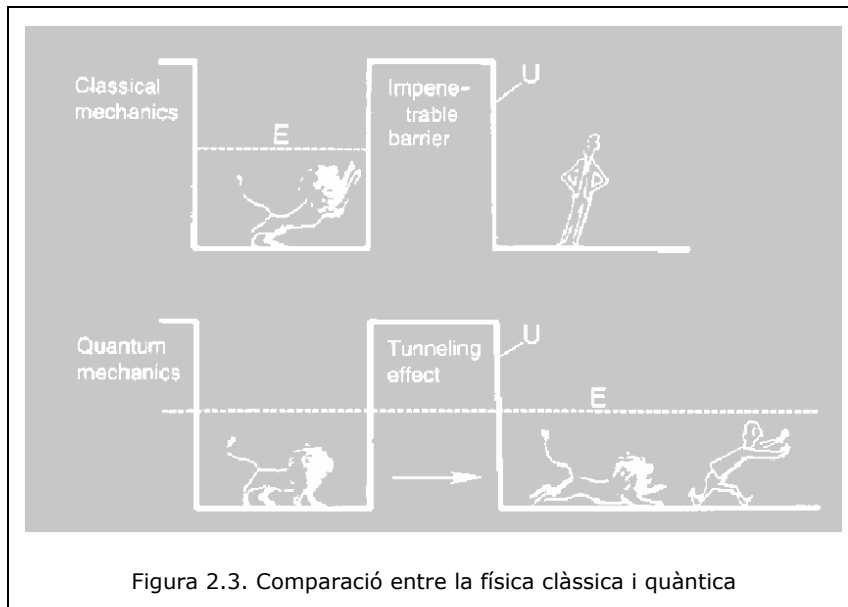


El microscopi d'efecte túnel basa el seu funcionament en l'efecte túnel dels electrons a través de l'espai comprés entre una punta extremadament fina de metall i la superfície d'un sòlid conductor per produir imatges dels àtoms individuals de la superfície sòlida [1,3].

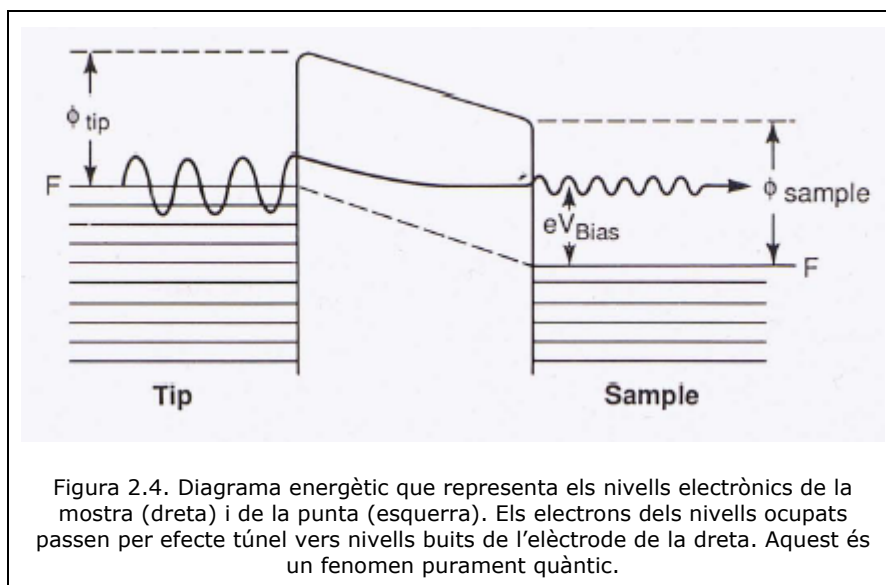
L'efecte túnel és un efecte quàntic que va ser descrit per primera vegada en 1928 per George Gamow, es dona en distàncies entre elèctrodes (punta i mostra) menors a la milionèsima part d'un metre ($10^{-9}\text{m} = 1 \text{ nm}$, un nanòmetre), distància en la qual es produeix el solapament de les funcions d'ona dels electrons de la punta i de la mostra i la circulació d'un corrent elèctric molt feble, anomenat corrent túnel.



Considerant una barrera d'energia i una partícula microscòpica, un electró, amb una energia menor a la de la pròpia barrera, des del punt de vista de la física clàssica, aquesta partícula mai podria travessar aquesta barrera. Tanmateix, segons la teoria quàntica, gràcies a les propietats ondulatories de la matèria, és a dir, a l'associació partícula-ona, aquest electró pot travessar dita barrera. La funció d'ona per la qual pot ser descrit el moviment de l'electró representa la probabilitat en què pot ser trobada dita partícula.



Com es pot veure a la figura 2.2, els electrons del material segueixen una funcions d'ona (Ψ_s i Ψ_t), la qual representa les posicions possibles on es pot trobar els electrons. Fora del material aquesta probabilitat disminueix exponencialment, es conegut com ona evanescent. Si s'aconsegueix apropar suficientment la mostra i la punta fins al punt que les funcions d'ona es solapin, apareixerà la corrent túnel. Amb la mesura d'aquesta corrent i sabent que cada material presenta una disposició electrònica determinada es pot analitzar la interacció entre mostra i punta per conèixer la seva topografia.



La solució de l'equació de Schrödinger en l'interior de l'espai comprès entre la mostra i la punta (d), barrera d'energia potencial, segueix la següent forma:

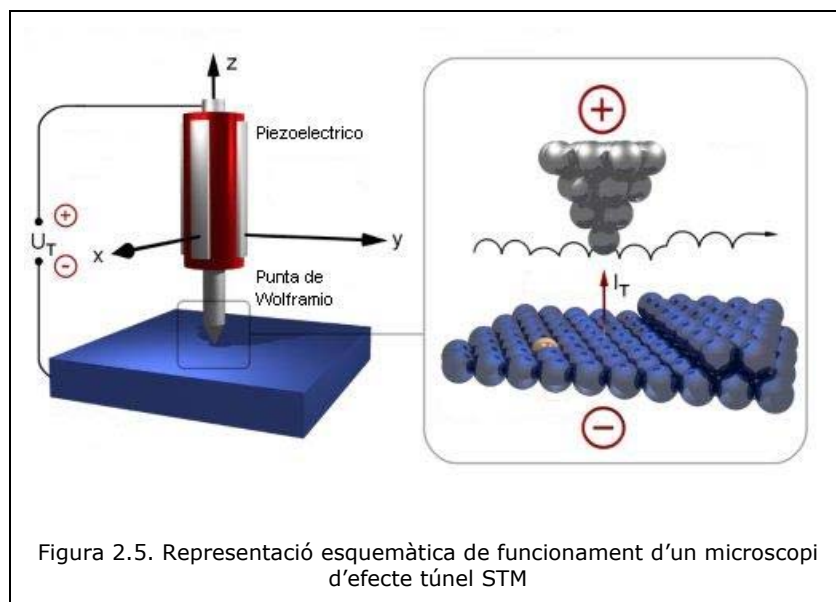
$$\psi(x) = \psi(0) \exp(-kd)$$

On

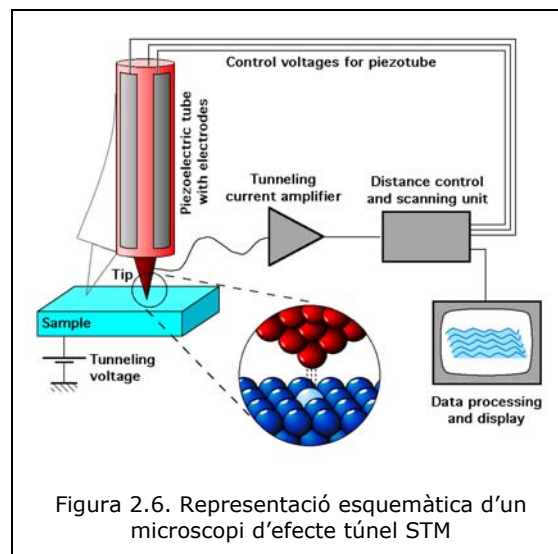
$$k = \frac{\sqrt{2m(\phi - E)}}{\hbar}$$

On m és la massa de l'electró, E és l'energia de l'electró, ϕ és l'alçada de la barrera de potencial i \hbar és la constant de Planck.

El corrent túnel varia exponencialment en funció de la distància (d) entre la superfície de la mostra i la punta, com queda demostrat a l'equació de Schrödinger, per tant, si s'aconsegueix mantenir la corrent constant, amb una regulació adient, l'escombrat de punta sobre la superfície permet mesurar les variacions superficials, ja que per mantenir el corrent constant haurà de variar l'alçada de la punta.



S'aplica un petit voltatge entre el sòlid i la punta, típicament fins a 3 V per tal de seleccionar la energia dels electrons, la polaritat determina la direcció del flux d'electrons i així si s'explora la banda d'estats ocupats o buits del sòlid. S'ajusta l'alçada de la punta que al moure's sobre la superfície de manera que el corrent es mantingui constant, enregistra les variacions de l'alçada. La representació de l'alçada (Z) vers la seva posició (X, Y) es la que proporciona la imatge de la superfície.



Com ja s'ha dit, dins de la microscòpia d'efecte túnel (STM) una de les parts essencial pel seu funcionament és la punta, la qual juntament amb la mostra faran d'elèctrodes i permetran el flux de la corrent túnel a través d'ells. El STM utilitza l'alta sensibilitat de la variació del corrent túnel que passa a través de l'espai entre la mostra a analitzar i una punta, és per això que les característiques i composició de la punta juguen un paper molt important en la capacitat de resolució de les imatges del STM.

Idealment, la punta hauria de tenir un àtom al seu apèndix, per tal de tenir una localització del corrent túnel en un punt i obtenir una resolució atòmica, però cap mètode, per molt sofisticat que sigui, pot garantir l'obtenció de puntes d'aquestes característiques.

En la literatura científica, encara no han estat descrites unes condicions determinades per a la preparació de puntes. Cada laboratori o grup d'investigació té desenvolupades les seves pròpies condicions per a preparar les puntes i tots ells asseguren tenir resultats satisfactoris amb el seu mètode, és a dir, asseguren obtenir imatges d'alta qualitat.

2 Objectiu i abast del projecte

2.1 Objectiu

Coneguda la importància de les puntes com a part fonamental del microscopi d'efecte túnel es marca, com objectiu general, la realització d'un protocol de treball per l'obtenció de puntes que permetin obtenir imatges de la topografia d'una superfície de metall amb o sense capa molecular a nivell atòmic.

Per aconseguir l'objectiu es definiran els paràmetres bàsics que permetin obtenir, d'una manera reproducible i senzilla, puntes per fer servir al STM.

Consultades diferents fonts de bibliografia [2, 4, 5, 6, 7, 11, 15, 16] referent a la obtenció de puntes de tungstè per la seva aplicació dins de la microscòpia d'efecte túnel, no s'ha trobat cap protocol de treball concret seguit pels diferents autors de manera comuna, és a dir, cada article mostra un protocol propi i vegada diferent dels altres.

Així doncs, aquest treball té com objectiu trobar les condicions òptimes per obtenir puntes de tungstè que permetin l'obtenció d'imatges STM de alta resolució. Aquestes condicions òptimes estaran compreses dins d'un rang de paràmetres.

2.2 Abast

El protocol experimental per l'obtenció de les puntes s'establirà mitjançant l'anàlisi de diferents paràmetres relacionats amb la preparació de les puntes. Les criteris considerats son:

- Temps d'obtenció de la punta
- Longitud de la punta
- Radi de curvatura de la punta

L'optimització del procediment estudiat es realitza per microscòpia electrònica de barreig (SEM) i la qualitat de les puntes obtingudes es determinarà pel ús del STM-STM1 Omicron Nanotechnology- que es troba al laboratori de mesures magnètiques i tèrmiques (LMT) de la facultat de ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona.

3 Preparació de puntes de tungstè

3.1 Introducció

Existeixen diferents procediments d'obtenció de puntes que han estat usats per produir puntes d'alta qualitat. Les tècniques de preparació es poden dividir, de manera general, en dos grups, els procediments mecànics i els fisicoquímics.

Com a exemples es poden trobar: el mètode electroquímic [7], el mecànic [8], per evaporació [9], per tall [10], entre d'altres mètodes, on s'han fet servir fils de diferents materials, com tungstè, or, grafit i aliatges de platí-iridi.

En comparació amb els altres mètodes, el procediment electroquímic és el que garanteix que es puguin aconseguir puntes afilades d'alta simetria d'una manera relativament ràpida, reproduïble, controlable i senzilla. És per aquest motiu que és el mètode més utilitzat avui dia.

Fent servir el tungstè, es poden obtenir puntes extremadament fines i gràcies a la seva relativa baixa resistència a l'oxidació, pot ser atacat electroquímicament per solucions relativament comuns, com NaOH i KOH. Per contra, aquesta baixa resistència a l'oxidació fa que la seva superfície quedi contaminada amb impureses o òxid. Tanmateix, un tractament superficial posterior a la seva obtenció pot ser una solució eficient a aquest problema [11].

L'avantatge de l'aliatge de Pt-Ir vers el tungstè és que presenta un comportament més resistent a l'oxidació. Per altra banda, al ser un material pràcticament inert, la reactivitat química és molt baixa i, per aquest motiu, és necessari fer servir productes químics més tòxics com solucions de cianur per l'atac electroquímic amb les conseqüents complicacions que poden comportar. Per a un STM que treballa en condicions d'ultra alt buit (UHV = Ultra High Vacuum), és més usual fer servir puntes de tungstè, ja que sota aquestes condicions la contaminació que es pugui produir és pràcticament inexistent, i quan es treballa en condicions d'atmosfera inert, a l'aire o en alt buit, el material recomanat és el platí-iridi.

En aquest capítol, es descriu el procés d'obtenció de puntes de tungstè mitjançant reacció electroquímica per a un STM que treballa en condicions d'ultra alt buit.

3.2 Característiques òptimes de les puntes a obtenir

Coneguda la importància de les puntes dins del microscopi, aquestes han de tenir unes característiques determinades per ser considerades bones. Per obtenir puntes en unes condicions òptimes es tenen en compte tres requeriments bàsics: longitud curta, alta simetria i radi de curvatura petit.

- La longitud curta es necessària per evitar les vibracions mecàniques que impedeixen l'obtenció d'imatges d'alta resolució.
- L'alta simetria donarà funcions d'ona electròniques simètriques evitant imatges distorsionades i evitarà també l'obtenció d'imatges diferents en l'escombrada d'anada i tornada i imatges fantasma per efecte de puntes dobles.
- Un apèndix agut o radi de curvatura petit permetrà una millor focalització del corrent túnel i com a conseqüència una millor resolució.

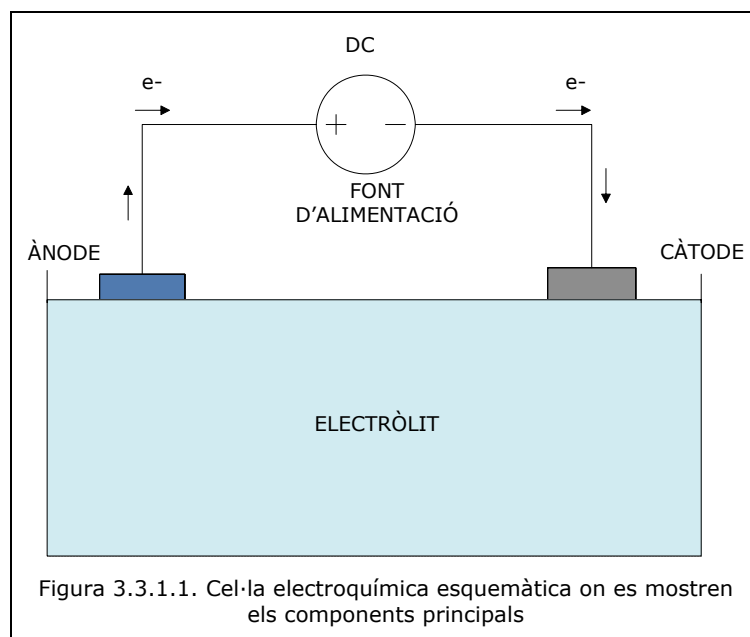
3.3 Obtenció electroquímica de puntes de tungstè

3.3.1 Principi de funcionament d'una cel·la electroquímica

Les reaccions electroquímiques són reaccions químiques heterogènies que tenen lloc via transferència de càrrega a la interfície elèctrode/electròlit [12].

Els components mínims requerits per una cel·la electroquímica, i per tant, perquè tingui lloc la reacció, són un ànode, un càtode, contacte iònic entre els dos elèctrodes via electròlit i una font d'alimentació.

A la figura 3.3.1.1. es mostra l'esquema d'una cel·la electroquímica:



El circuit elèctric en una cel·la electroquímica es pot dividir en dues parts [13]. En el circuit elèctric extern, el corrent, I , flueix en una direcció, des de l'ànode fins al càtode com un flux d'electrons. Dins de la cel·la, el corrent flueix electrònicament dins de l'estructura de l'elèctrode i iònicament a través de l'electròlit segons dos camins de migració d'ions, els anions es mouen cap a l'ànode i els cations cap al càtode.

El càtode és l'elèctrode sobre el qual té lloc la reducció de les espècies mitjançant guany d'electrons. Serà sobre l'ànode, doncs, on es produirà l'oxidació de les espècies amb una pèrdua d'electrons cap al càtode.

Les reaccions de cel·la electroquímica es poden produir, principalment, de manera espontània (cel·la galvànica) i no espontània (cel·la electrolítica). D'una manera molt resumida, en una cel·la galvànica una reacció química espontània genera energia elèctrica la qual donarà un treball útil. En canvi, en una cel·la electrolítica és per mitjà de l'aportació d'energia elèctrica a partir d'una font de corrent continua que es produeix una reacció química.

Queda clar doncs, que l'obtenció de les puntes de tungstè es farà per mitjà d'una cel·la electrolítica, ja que el que es vol aconseguir es la dissolució del metall, és a dir, produir la reacció química aportant energia elèctrica. És per això que, l'ànode de la cel·la el constituirà el fil de tungstè.

3.3.2 Reacció electroquímica

Es pretén obtenir puntes de tungstè en medi bàsic fent servir com a electròlit una dissolució de NaOH o KOH. En aquestes condicions l'espècie de tungstè teòricament estable, com es pot observar al diagrama de Pourbaix [14] de la figura 3.3.2.1, és el tungstat (WO_4^{2-}).

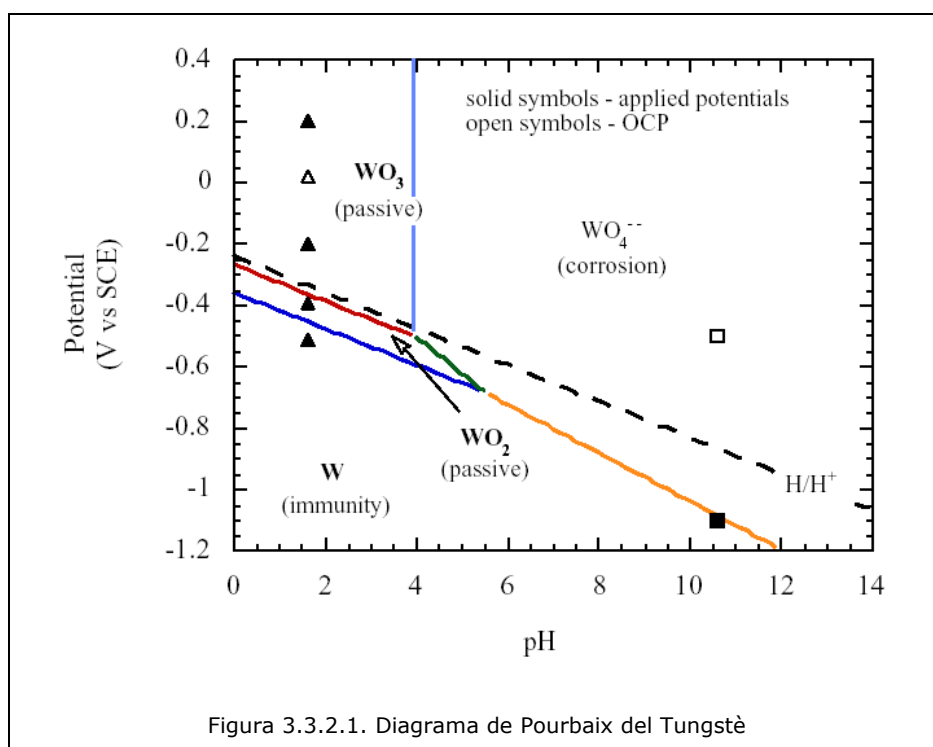


Figura 3.3.2.1. Diagrama de Pourbaix del Tungstè

Així doncs, el mecanisme electroquímic [11,15] ve governat per la reacció següent:

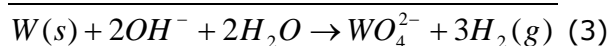
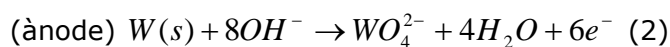
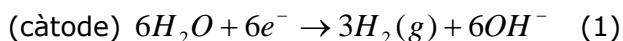


Figura 3.3.2.2. Reacció electroquímica

A l'ànode es produeix la dissolució oxidativa del fil de tungstè seguint la semireacció (2) descrita donant com a producte resultant ions tungstat (WO_4^{2-}), els quals són solubles en aigua i a la vegada de gran estabilitat en medi bàsic, com és el cas. Tot i l'alta estabilitat de l'anió tungstat en medi bàsic, convé remarcar que és possible la formació d'òxids de tungstè intermedis per acabar de donar lloc a l'anió final, cosa que fa que la reacció que es produeix sigui més complexa que la que es mostra en aquest apartat.

La semireacció catòdica és la reducció de l' H_2O (1) per donar lloc a hidrogen (H_2), el qual s'escapa de la solució en forma de bombolles de gas, i ions hidròxid.

L'atac electroquímic es produeix a la interfície aire – electròlit, és en aquest punt i gràcies a un efecte de tensió superficial es produeix l'aparició d'un menisc de solució al voltant del fil submergit a l'electròlit.

La forma d'aquest menisc és molt important a l'hora de determinar la forma final de la punta (vegeu figura 3.3.2.3). La velocitat de l'atac electroquímic és menor a la part superior del menisc que a la part inferior, aquest fet és explicat per la presència d'un gradient de concentració gràcies a la difusió dels ions OH^- cap a la punta. A més a més, els ions tungstat formats a la reacció flueixen cap a la part inferior del fil, generant una capa viscosa que dificulta l'erosió d'aquesta zona. Ambdós efectes contribueixen a la formació d'un coll, de manera que el fil es va fent més prim per la dissolució del material a mida que avança la reacció. En el moment que el fil és suficientment prim com per no suportar el pes de la part inferior del fil, aquest es trenca, se separa en dues parts i es formen dues puntes, una que queda subjecta i l'altra que cau a l'interior del vas de precipitats. El procés de l'atac electroquímic es descriu de manera esquemàtica a la figura 3.3.2.3.

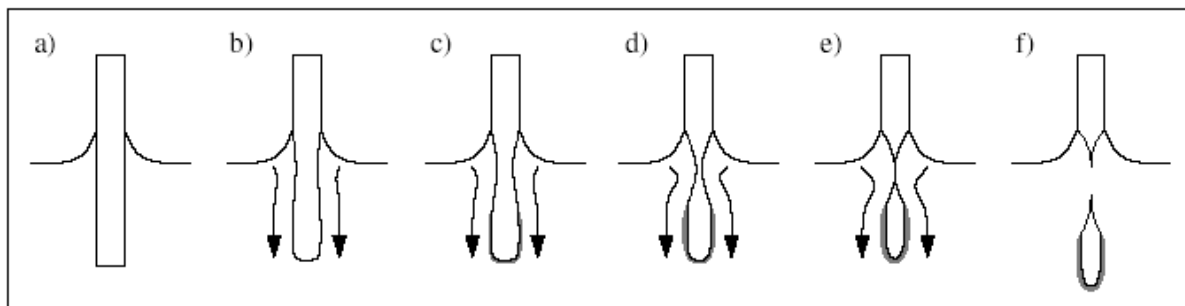


Figura 3.3.2.3. a) Formació d'un menisc. Del punt b) al e) procés de formació coll al menisc i visualització de capa protectora d'ions tungstà a la part inferior del fil. f) Separació de les dues parts del fil i formació de la punta

3.3.3 Dispositiu experimental

El muntatge experimental consta del següents materials:

- Vas de precipitats de 150 ml
- Placa d'acer inoxidable (càtode)
- Electròlit a diferents concentracions
- Fil de tungstè (ànode) muntada sobre porta puntes
- Multímetre amb el qual s'enregistrarà el corrent de la reacció d'oxidació.
- Font d'alimentació per a l'aplicació de diferència de potencial
- Cronòmetre per enregistrar el temps de la reacció
- Cablejat
- Plataforma amb cargol per controlar l'alçada

L'esquema de muntatge que es fa servir a laboratori per tal de produir la reacció electroquímica és el que es mostra a la figura 3.3.3.1.

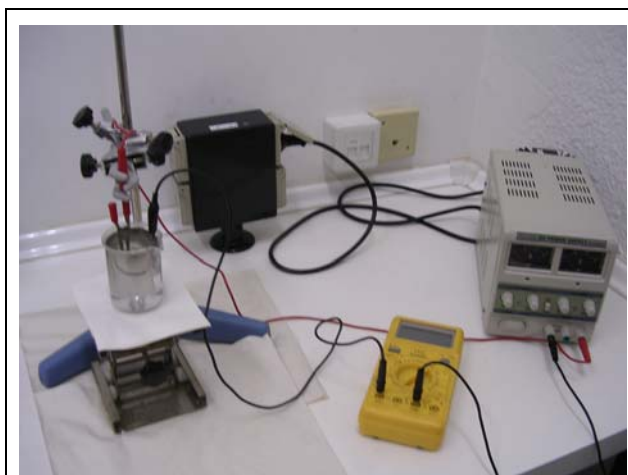


Figura 3.3.3.1 Esquema de muntatge al laboratori

Per a l'obtenció de les puntes es parteix d'un fil d'1,5 cm aproximadament de tungstè policristal·lí, de puresa 99.95%, de 0.4 mm de diàmetre.

El fil de tungstè se subjecta a un suport metàl·lic mitjançant l'ajuda d'unes pinces (vegeu figura 3.3.3.2). El fil de tungstè fa d'ànode on es produeix la reacció d'oxidació.

Per muntar el fil al porta puntes, es fa servir una microsoldadura com a subjecció feta amb un equip marca SLEE PW 500 WELDER per tal de realitzar la soldadura (paràmetres utilitzats: cicles 4 i escalfament 8).

El control de la longitud de fil submergida a l'electròlit es fa mitjançant la plataforma amb el cargol, el qual permet desplaçar verticalment el vas de precipitats dins del qual es troba la solució. Per a totes les proves, la longitud de fil submergida es fixa a 1 cm aproximadament.

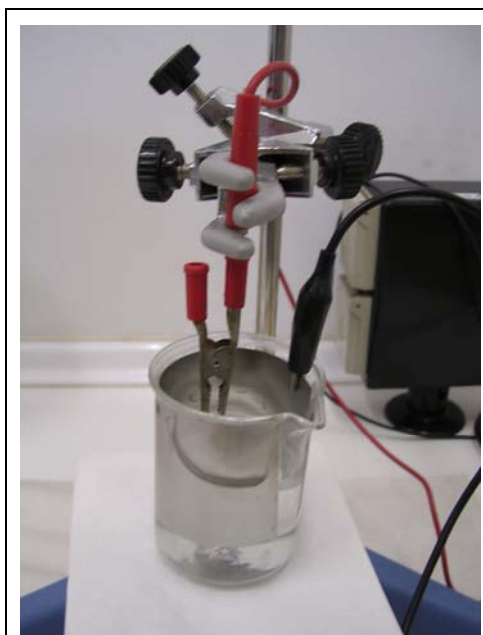


Figura 3.3.3.2. Suport metàl·lic on es munta la pinça que subjecta el fil de tungstè (ànode) i placa d'acer inoxidable (càtode) situada de forma circular a l'interior de la solució d'hidròxid.

L'elèctrode oposat, el càtode, és una placa d'acer inoxidable disposada de forma circular a l'interior del vas amb l'electròlit. El càtode es connecta a un multímetre amb el propòsit de llegir i controlar el corrent que circula a través del circuit format.

L'atac electroquímic del tungstè es produeix a la interfície aire – solució. Aquest fenomen juntament amb el mecanisme de reacció es detalla a l'apartat 3.3.2.

A mida que el diàmetre del fil es va reduint per la dissolució del tungstè el corrent també es va reduint. El temps es mesura fins el trencament del fil en dues parts que correspon al moment quan s'anul·la el corrent. Tanmateix, la reacció no es finalitza fins que la punta és netejada i és eliminat l'hidròxid restant a la punta. Altrament, la reacció podria prosseguir arrodonint la punta. Es fa servir aigua destil·lada i alcohol per l'operació de neteja.

3.4 Procés experimental

Aquest estudi es farà en funció de la concentració de l'electròlit entre 10 i 40% en pes i en funció del voltatge aplicat entre 2 i 10V.

Es vol determinar el rang de concentracions i voltatges dins del qual la probabilitat d'obtenir una punta vàlida pel STM es més elevada.

Per aconseguir aquest objectiu, s'estudia de manera quantitativa el temps de reacció, la longitud i el radi de curvatura de la punta. Altres paràmetres qualitius importants són la forma i simetria de la punta.

3.4.1 Temps de reacció

Un cop muntada la punta, segons es descriu en l'apartat 3.3.3, i amb l'ajuda d'un cronòmetre, es comptabilitza el temps que triga a formar-se la punta. El cronòmetre s'atura quan la part inferior del fil es separa de la part superior que es troba subjectada a la pinça. En aquest moment el corrent que circula pel circuit és zero.

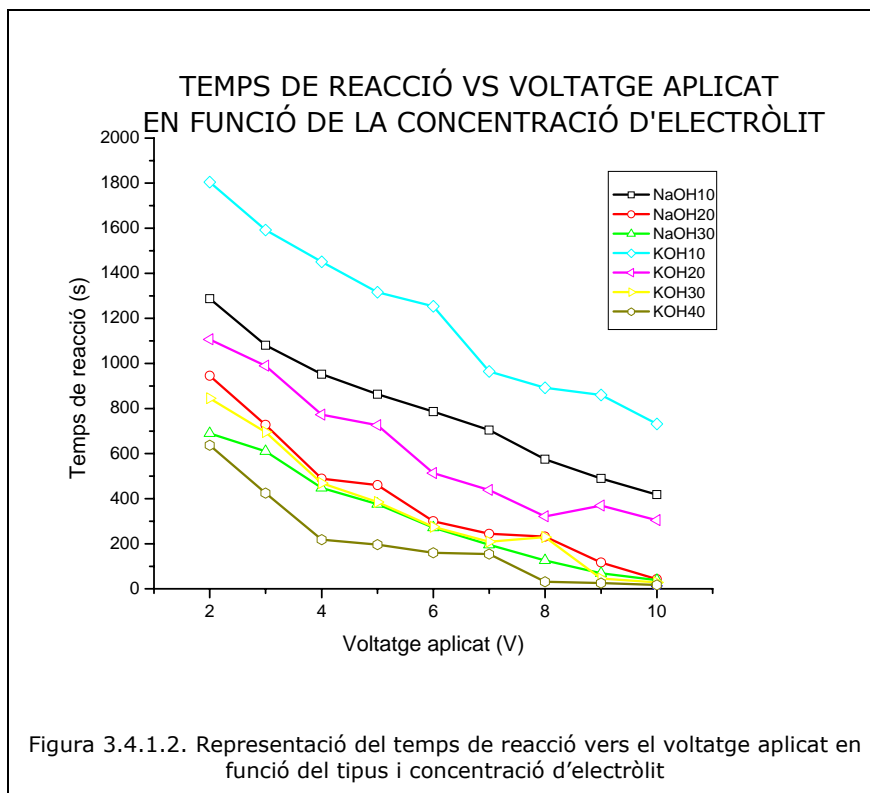
En la següent taula, es mostren els resultats dels temps mitjos obtinguts per a diferents puntes:

Voltatge	NaOH				KOH			
	10%	20%	30%	40%	10%	20%	30%	40%
2	1287	945	690	-	1805	1107	845	637
3	1081	727	610	-	1592	990	696	425
4	952	489	348	-	1451	773	469	218
5	864	460	376	-	1316	726	385	197
6	786	300	272	-	1253	514	275	160
7	704	244	195	-	965	439	209	155
8	575	232	126	-	892	322	230	32
9	490	117	69		860	369	46	26
10	418	43	39	35	732	305	28	17

Figura 3.4.1.1. Resultats obtinguts (El temps es mostra en segons, el voltatge en volts i la concentració de la solucions en percentatge en pes)

Representant el temps de formació de la punta vers el voltatge aplicat en funció de la concentració de les dues solucions, s'obté el gràfic de la figura 3.4.1.2, en el qual queda palès que (1) es requereixen temps de preparació menors a mida que el

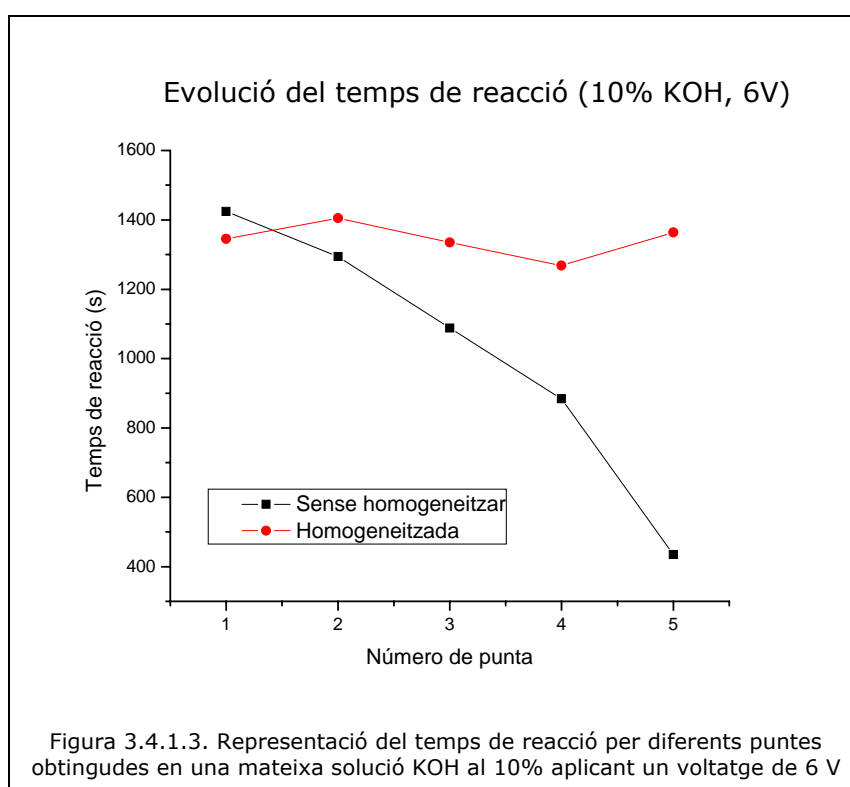
voltatge s'incrementa, (2) la velocitat de la reacció augmenta a mida que disminueix la concentració de l'electròlit, és a dir, són necessaris temps més llargs per a dur a terme la reacció completa i (3) la gran diferència observable entre les dues solucions estudiades és que es requereix temps superiors per les solucions de KOH vers les de NaOH. Aquest fet dona a entendre que el tungstè és un metall més reactiu o més fàcilment atacable per una solució bàsica de NaOH que no pas per una de KOH, amb la qual la reacció electroquímica es produeix d'una manera més pausada. S'ha vist per a metalls amfòters (zinc, alumini, antimoni..) que l'eficiència en l'atac electroquímic és superior quan es fa servir NaOH en comparació amb KOH [17].



Fent servir la solució 40 % de NaOH no va ser possible obtenir puntes quan el voltatge aplicat era inferior o igual a 9 V, ja que apareix una capa blanca aïllant, podria tractar-se d'un dels òxids de W, capa que passiva el fil i reduïa de manera extrema el corrent apropant-lo a zero. Aquest fet provoca que el temps de reacció augmenti de manera desproporcionada o fins i tot fent que la reacció no es produeixi. És per aquest motiu, que es va descartar la utilització del NaOH al 40 % com a solució per l'obtenció de puntes.

Un altre fet que cal comentar és l'acceleració de la reacció electroquímica a mesura que es fabriquen puntes de forma consecutiva en una mateixa solució. S'ha comprovat que si es fa servir un mateix electròlit, el temps d'obtenció d'una punta, fent servir les mateixes condicions de concentració i voltatge aplicat, es redueix progressivament amb la fabricació contínua de puntes (vegeu gràfic de la figura 3.4.1.3). Aquest fet fa que el procediment d'obtenció de puntes no sigui reproducible, fita que s'havia marcat inicialment com a important.

A continuació, es mostra, com exemple, l'evolució del temps en funció del número de punta fent servir una solució de KOH a 10 % i un voltatge aplicat de 6 V (fig. 3.4.1.3). S'ha comprovat que aquest comportament es produeix per tots dos electròlits, a qualsevol concentració i voltatge.



La temperatura i la conductivitat de l'electròlit son dos factors que poden influir la velocitat de la reacció.

Se sap que la temperatura és un factor que afecta directament en la velocitat de qualsevol reacció, és a dir, a temperatura més elevada, més ràpidament es produirà. Altrament, es considera que el gradient de temperatura que pot haver al laboratori es

insignificant per afectar a la velocitat de la reacció entre dues preparacions de puntes. Per tant, es pot dir que la temperatura no és el factor que pugui explicar la diferència observada en el temps de reacció.

Si s'observa la reacció global de la figura 3.3.2.2 (3), es veu que un dels productes és l'ió tungstat (WO_4^{2-}). Aquests ions podrien ser responsables de l'augment de la conductivitat de l'electròlit i d'aquesta manera s'incrementaria el corrent que passa pel fil de tungstè provocant que la reacció es vegi accelerada. Aquest fet es va observar que era comú per a totes les concentracions d'electròlit, i que es podia minimitzar o bé fent servir solució nova o bé homogeneïtzant-la, és a dir, remenant la solució cada vegada després de l'obtenció d'una punta. D'aquesta manera, els temps de reacció s'uniformitzen amb el número de puntes preparades.

3.4.2 Forma i simetria

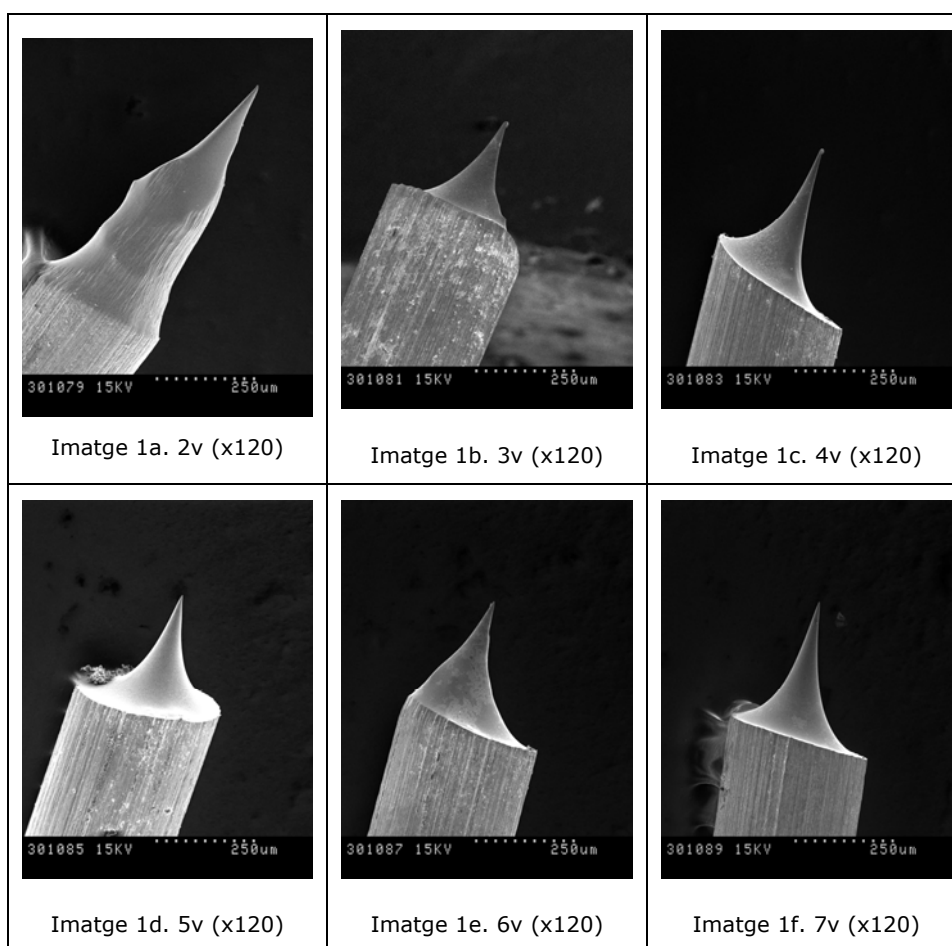
Un cop acabat el procés de preparació de puntes, aquestes s'observen en un microscopi SEM a uns 250 augments i s'obtenen les imatges. L'objectiu és analitzar les imatges per tal d'identificar les millors puntes des del punt de vista geomètric, és a dir, una forma regular i una simetria observable. És considera que la punta amb una forma regular i simètrica evita la aparició d'imatges distorsionades.

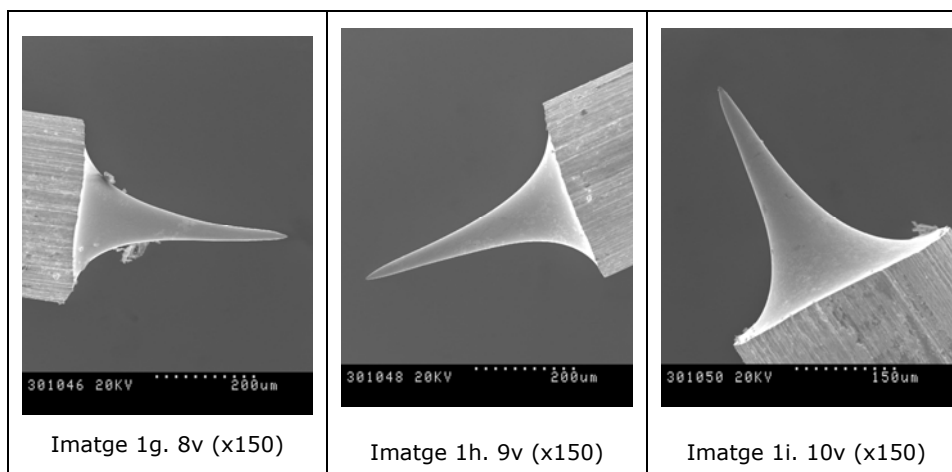
Per tant, l'objectiu d'aquesta anàlisi és identificar les condicions de fabricació que donen lloc a aquelles puntes de forma regular i simètriques. Val a dir, que unes puntes morfològicament bones no són forçosament sinònim de puntes que donin una bona resolució al microscopi d'efecte túnel (STM), ja que hi ha d'altres variables que poden afectar, com la longitud i el radi de curvatura. Per altra banda, sí que es pot dir que obtenir puntes amb una forma regular i simètrica augmenta les possibilitats d'èxit.

Les imatges es van obtenir al microscopi SEM (HITACHI S-570) del Servei de Microscòpia Electrònica de la Universitat Autònoma de Barcelona. A continuació es mostra una representació de les puntes obtingudes a cada concentració d'electròlit i a cada diferència de potencial aplicat:

1) Puntes obtingudes amb solució NaOH 10 %

Com es pot observar a les imatges (fig. 1a-1i), l'aparença general es de puntes ben formades i amb una morfologia bastant regular. Hi ha algunes puntes que no segueixen el bon aspecte general com serien la que es mostra a la imatge 1a on dona la sensació que l'atac químic s'ha produït a diferents nivells. Les puntes 1c i 1e tenen un aspecte poc simètric. Aquest efecte pot ser explicat per l'angle de contacte del fil amb la solució, el qual es difícil de controlar, ja que, a causa del dispositiu experimental que fem servir, el fil de tungstè no penetra en l'electròlit de manera completament perpendicular. Per tant, després de l'observació de les fotografies i de diferents proves, es pot concloure que fent servir NaOH a una concentració del 10 % s'obtenen puntes morfològicament bones a voltatges compresos entre 3 i 10 V.

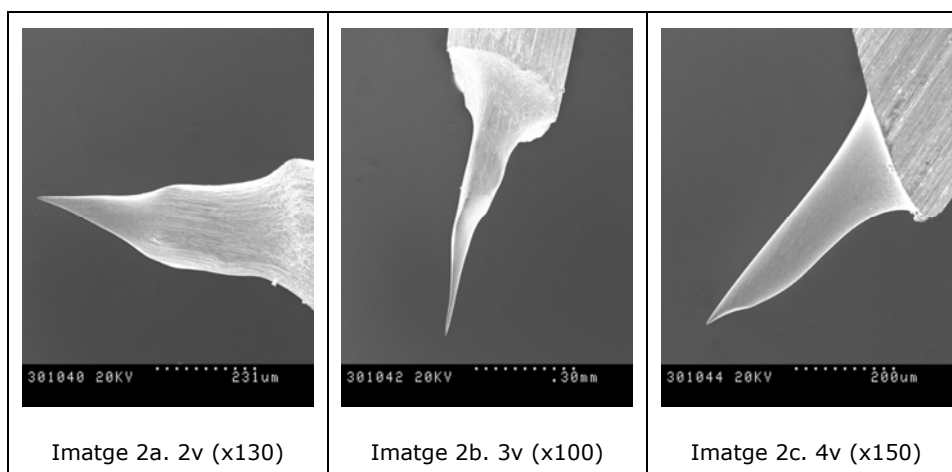


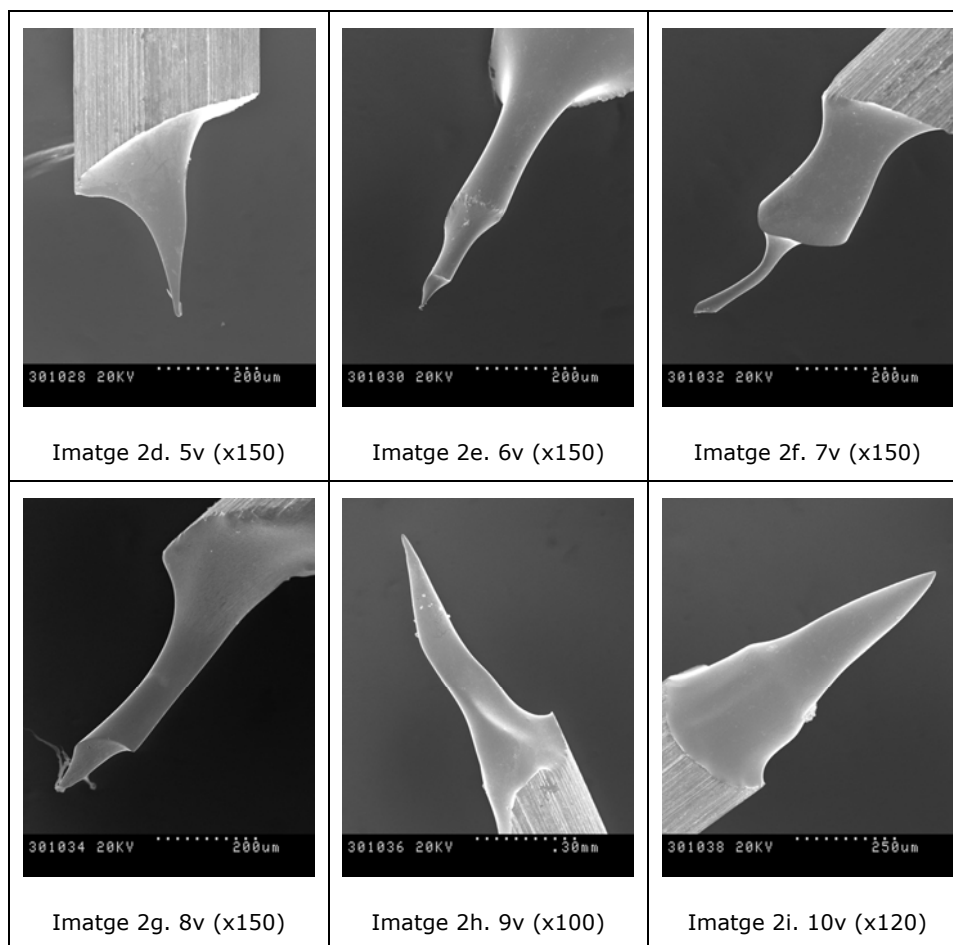


2) Puntes obtingudes amb NaOH 20 %

La bona tendència morfològica marcada amb l'electròlit al 10 % no sembla que es segueixi en aquest cas com es pot apreciar a les imatges 2a-2i. De manera qualitativa, cap de les puntes obtingudes mostra una simetria que pugui ser considerada bona. La forma de les puntes és totalment heterogènia, amb diferents fronts d'atac, fet que pot reflectir l'augment de la velocitat de reacció en comparació amb l'ús del mateix electròlit a 10%.

Seguint el criteri de la morfologia, aquesta concentració d'electròlit queda descartada per l'obtenció de puntes de tungstè.

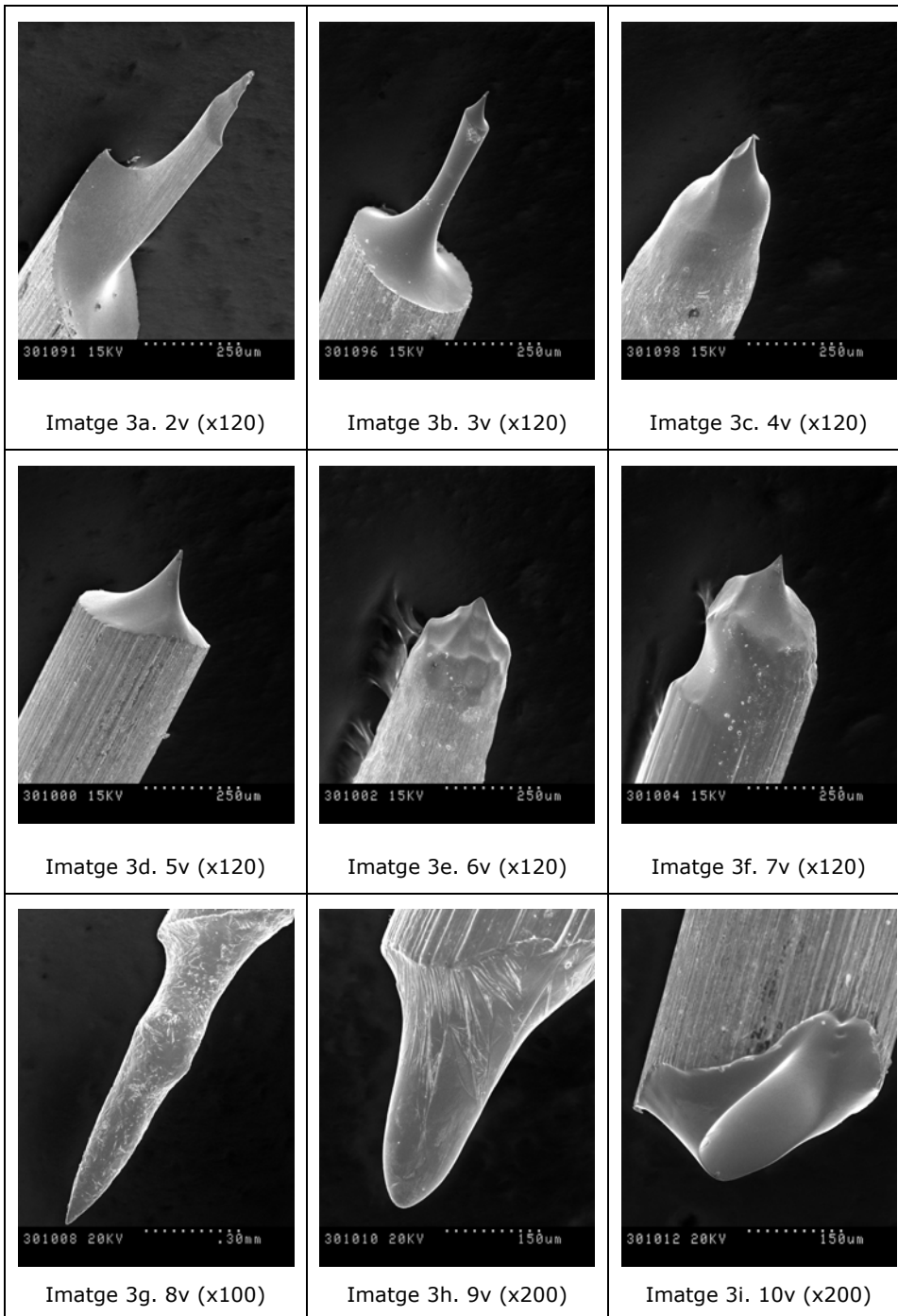




3) Puntes obtingudes amb NaOH 30 %

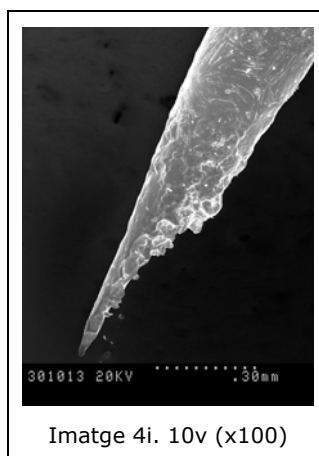
A l'augmentar la concentració de l'electròlit, la reacció es torna més ràpida i més violenta amb l'aparició de moltes bombolles cobrint fins i tot la superfície sencera de l'electròlit. A les imatges 3a-3i, es veu que la forma de les puntes és més abrupta i heterogènia. Es segueix la tendència marcada quan es fa servir NaOH al 20%. Es pot observar com una de les puntes, la 3d, obtinguda amb un potencial de 5 V, presenta una simetria acceptable, però no es pot tenir en compte ja que la tendència general de les puntes obtingudes amb 30% de NaOH ve marcada per a formes asimètriques.

Com es va concloure per a la concentració de NaOH al 20%, segons el criteri de la morfologia, aquesta concentració d'electròlit queda descartada per l'obtenció de puntes de tungstè.



4) Puntes obtingudes amb NaOH 40 %

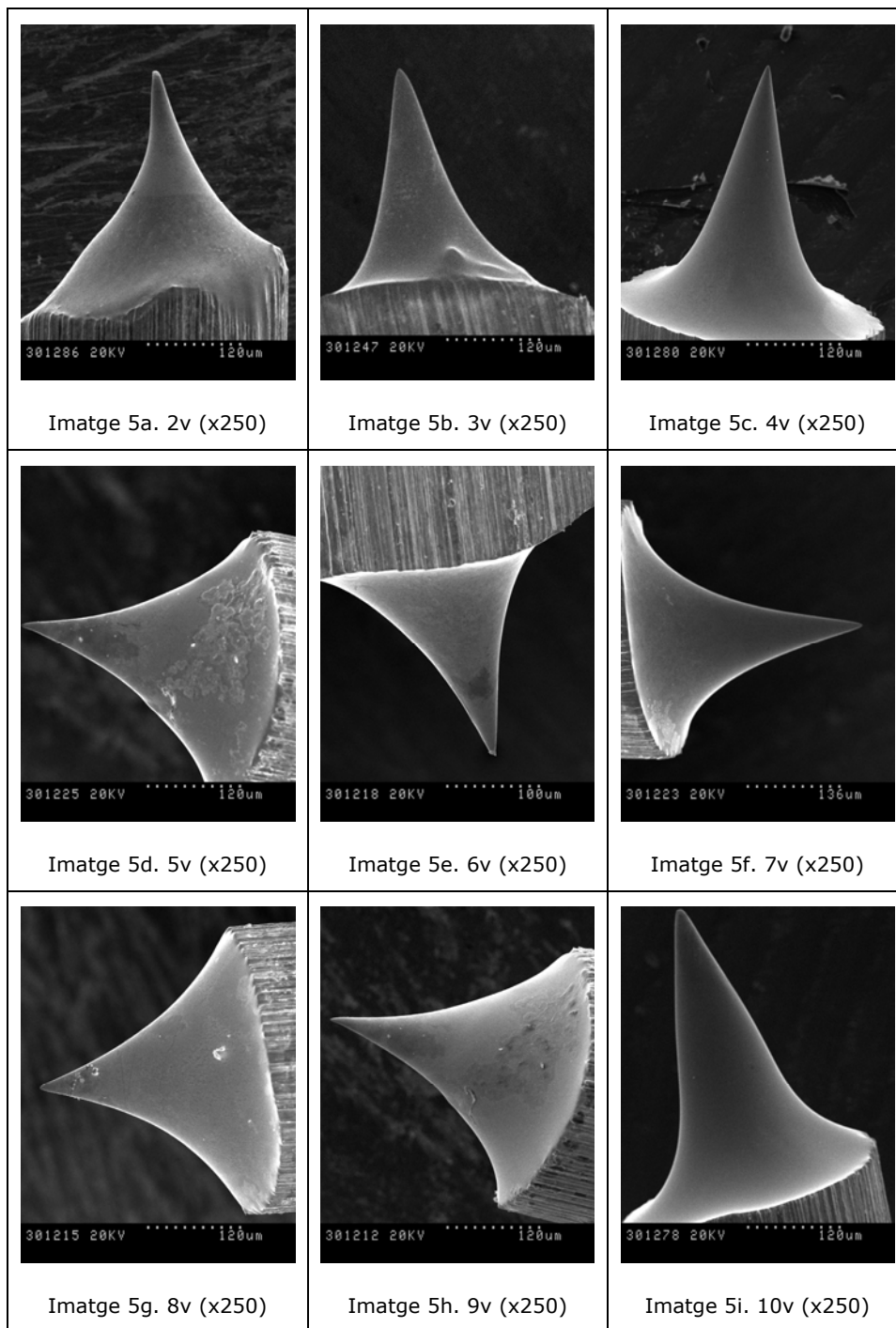
Amb aquesta concentració de 40%, només es va aconseguir la formació d'una punta utilitzant al voltatge màxim de 10 V. La formació d'una capa aïllant, veure apartat 3.4.1., podria impedir el contacte entre la solució i el fil de tungstè i, per tant, la reacció no es produeix. En aquest cas, el temps de reacció és el més curt de tots, però com es pot veure a la imatge 4i, la punta presenta una forma del tot irregular.



Com conclusió preliminar, es descarten 3 concentracions de les 4 que varem fer servir. Per tal de completar l'estudi, es va escollir una concentració de 15% de NaOH per a veure si s'observen comportaments intermedis i poder deduir un rang de concentracions més ampli on la tendència sigui homogènia.

5) Puntes obtingudes amb NaOH 15 %

Després de diferents proves a concentracions d'electròlit inferiors, es va trobar que a concentracions del 15%, les puntes presentaven un aspecte acceptable (fig. 5a-5i). Es pot observar que la punta obtinguda a voltatge més baix (imatge 5a-2 V) és la que presenta una forma més asimètrica. Tret d'aquesta primera punta que no acaba de ser totalment descartable, les puntes obtingudes amb aquesta concentració d'electròlit poder ser considerades morfològicament bones.



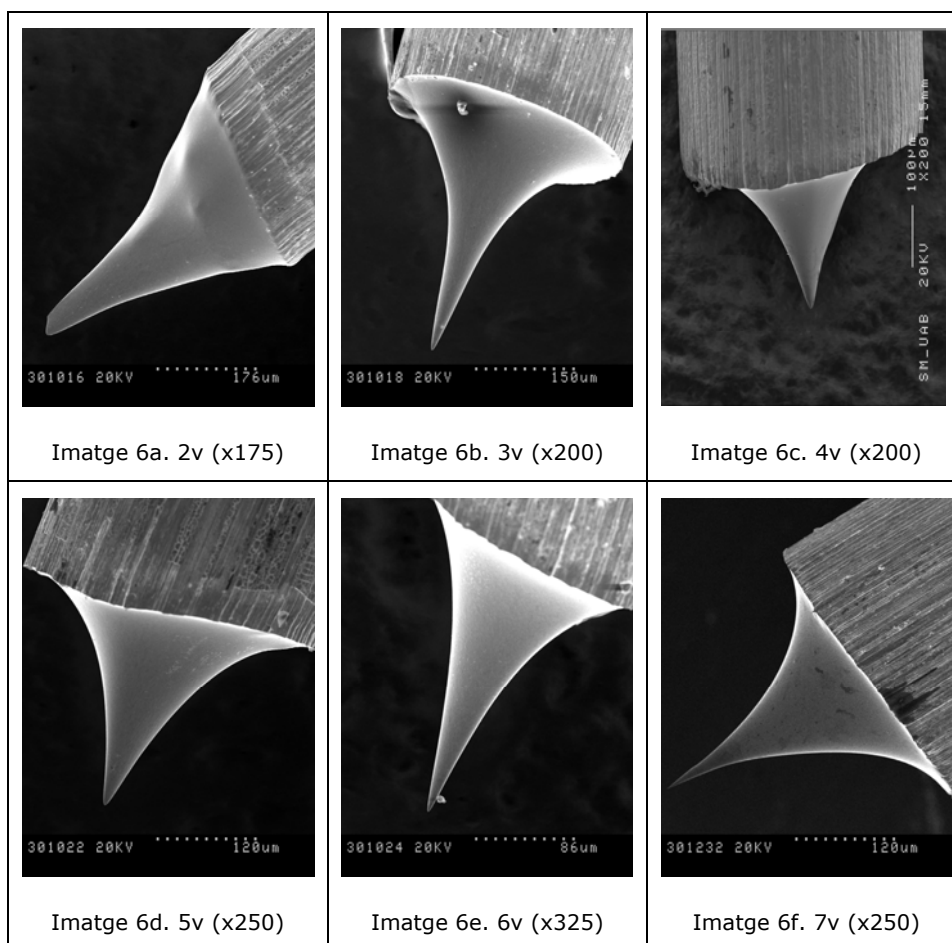
Utilitzant l'electròlit de NaOH, s'ha comprovat que les puntes presenten una forma simètrica i regular per a concentracions de 10 i 15%.

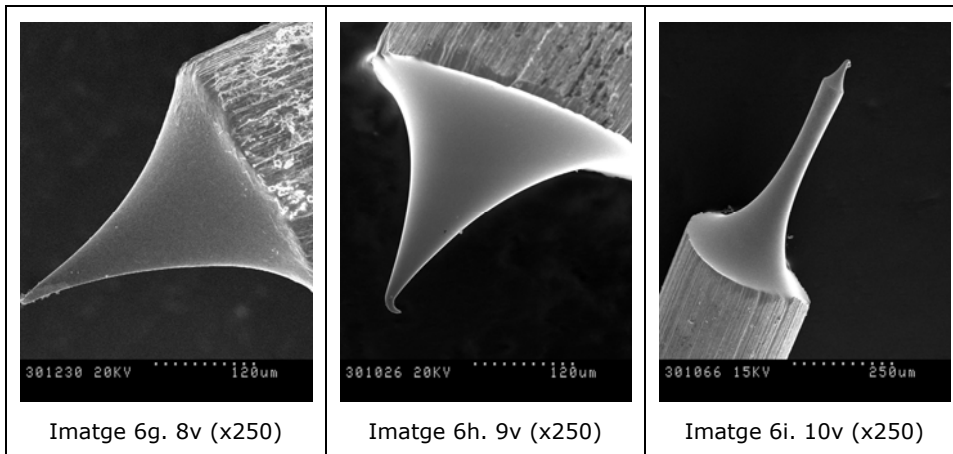
6) Puntes obtingudes amb KOH 10 %

Amb el canvi d'electròlit a una concentració de 10%, no s'observa un comportament gaire diferent pel que fa a la morfologia de la punta. D'una manera general, les puntes s'observen simètriques i ben formades (imatges 6a-6i). Només les puntes obtingudes amb voltatges de 2 i 10 V, imatge 6a i 6i, respectivament, presenten una forma més abrupta en el primer cas i una forma amb dos fronts d'atac a la segona.

Com es pot observar a la imatge 6h, la punta està doblegada. Les puntes són molt petites i susceptibles a qualsevol cop, per tant, s'ha d'anar amb molta cura a l'hora de la manipulació perquè amb una punta doblegada, no es poden obtenir imatges STM d'alta resolució.

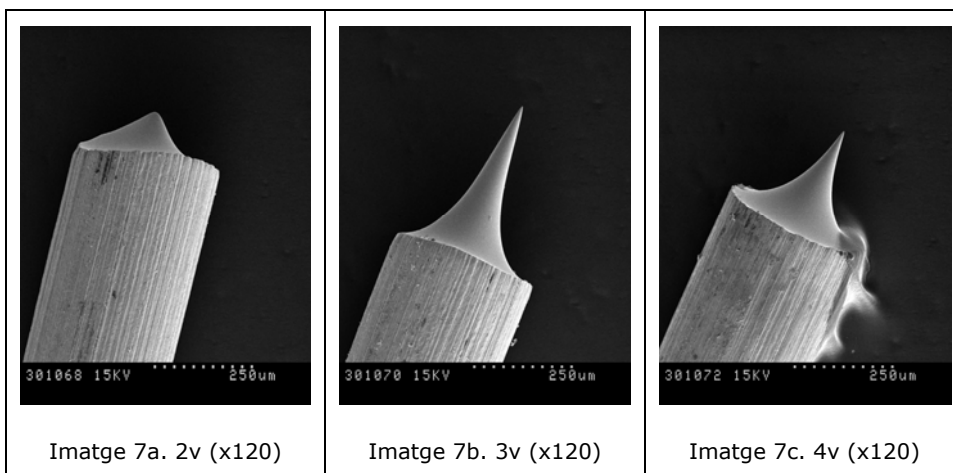
Per tant, des del punt de vista morfològic, les puntes compreses entre els voltatges de 3V i 9 V poden ser considerades bones.

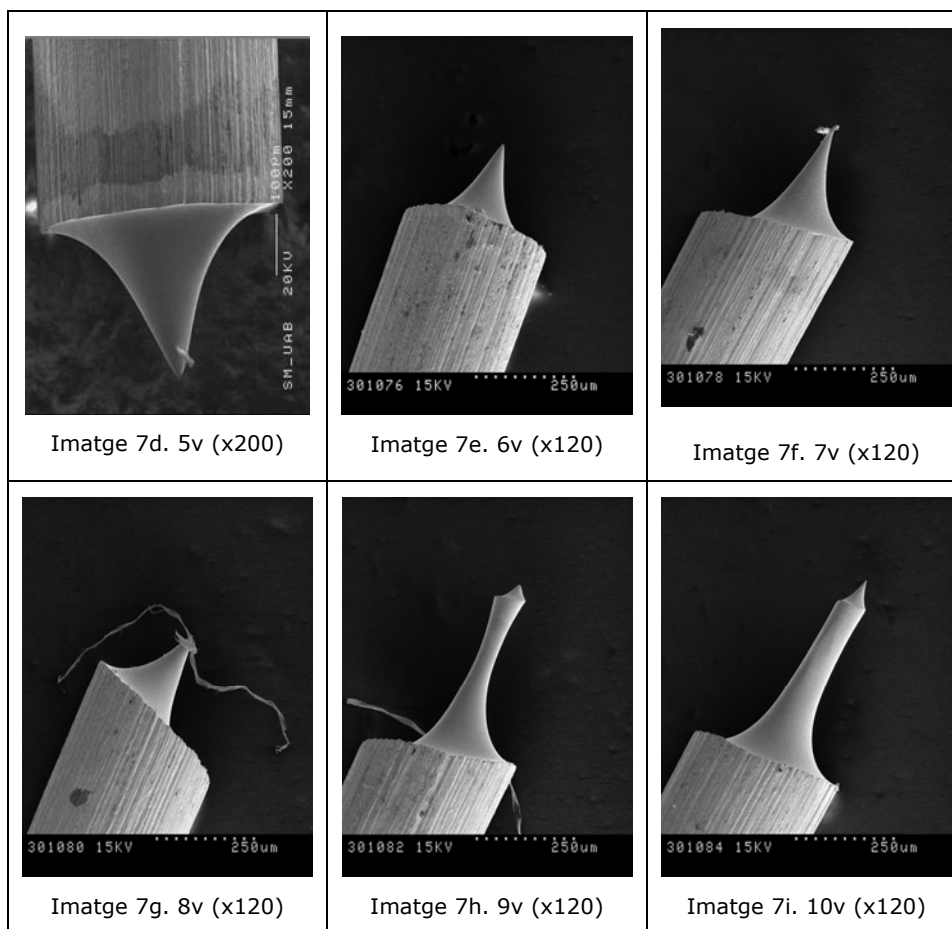




7) Puntes obtingudes amb KOH 20 %

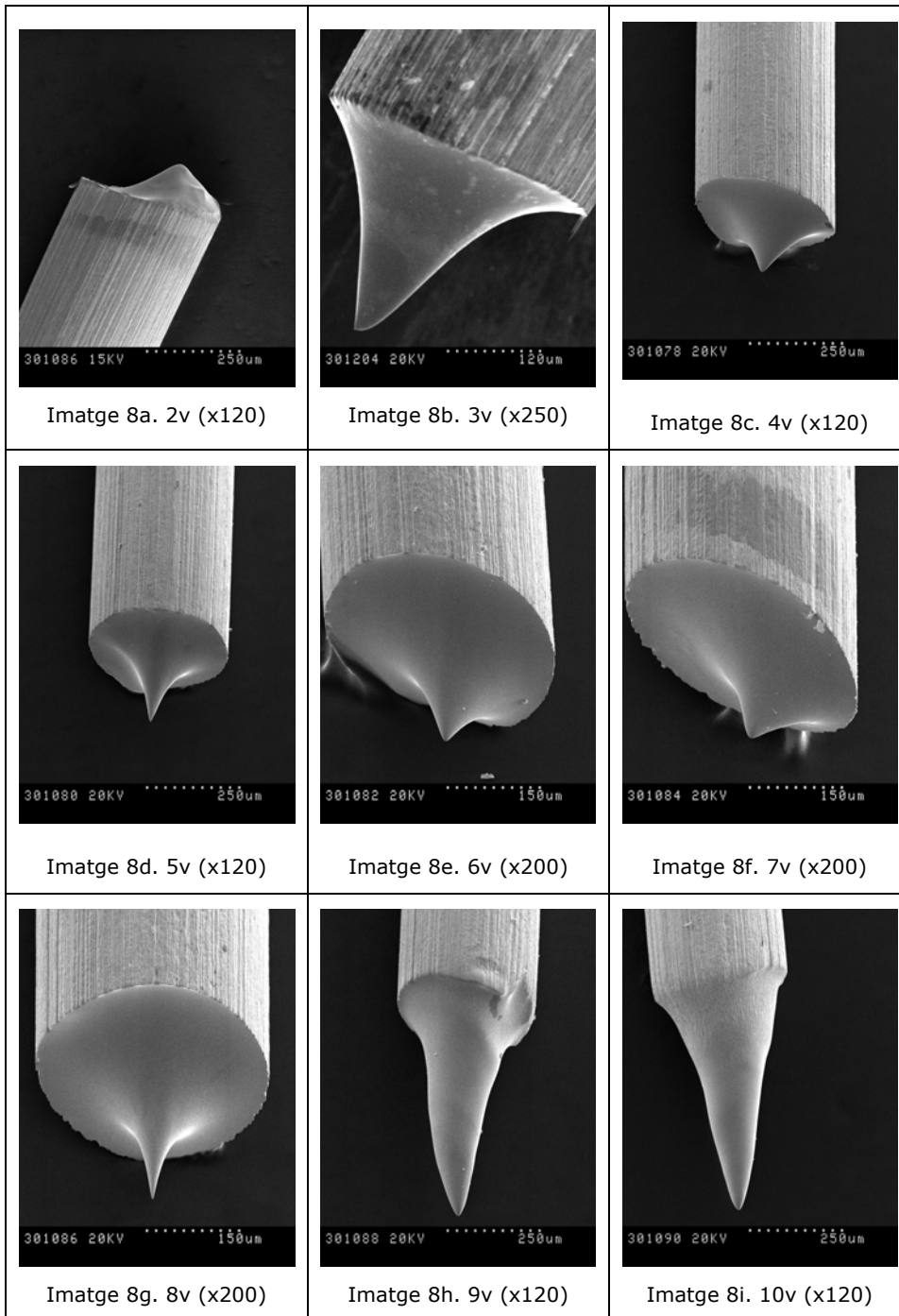
Com es pot observar a les imatges 7a a 7i, la forma i la simetria continuen sent bones en la majoria de les puntes obtingudes. A les puntes 7h i 7i, s'observa un doble front d'atac. La punta 7a a simple vista es pot intuir que té un radi de curvatura excessivament gran. Per tant, es pot concloure que es poden obtenir puntes de forma acceptable fent servir una solució de KOH al 20 % a voltatges compresos entre 3 V i 8V.





8) Puntes obtingudes amb KOH 30 %

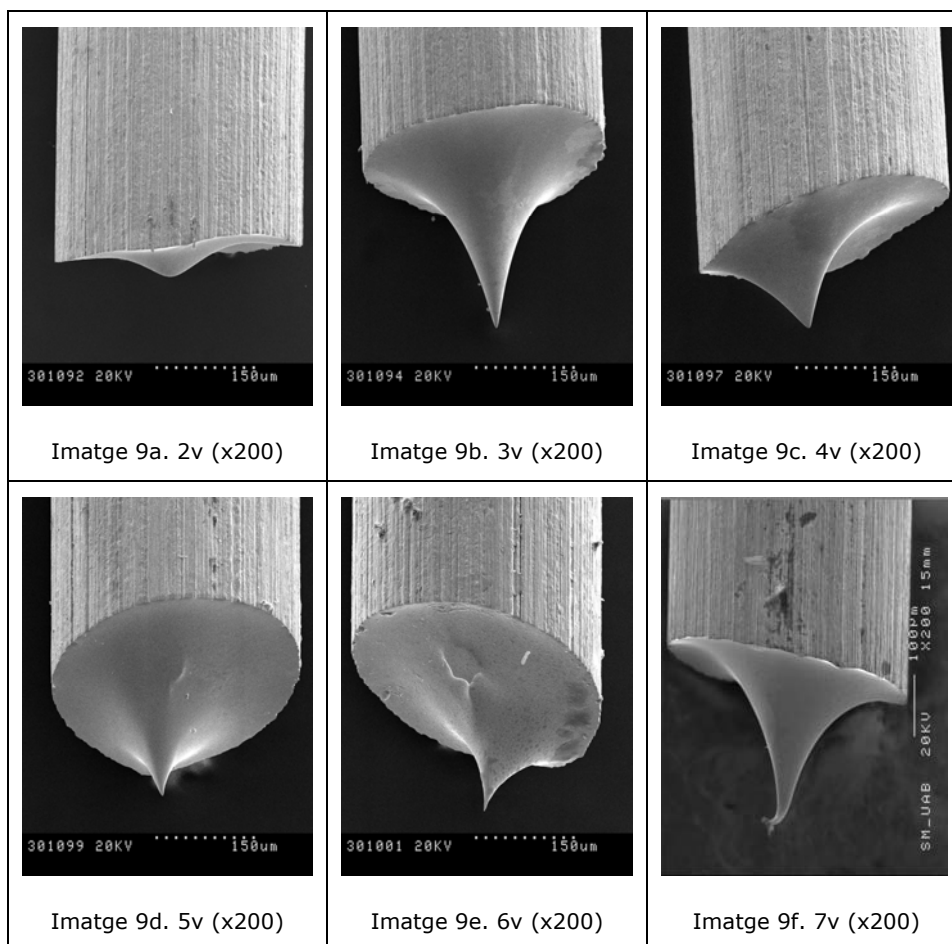
Les puntes, a diferència de les obtingudes amb NaOH per a la mateixa concentració, mostren (imatges 8a-8i) una forma regular, encara que no sigui simètrica. Destaquen com puntes de bona qualitat per el seu aspecte, forma i simetria, les puntes fetes a 5 i 8 V (imatge 8d i 8g, respectivament). En el cas de les puntes mostrades a les imatges 8a, 8c, 8e i 8f, es considera que el radi de curvatura es massa gran a primera vista. Les puntes 8h i 8i mostren una forma llarga i gruixuda, forma produïda quan la reacció es produeix massa ràpidament (46s i 28 s, respectivament).

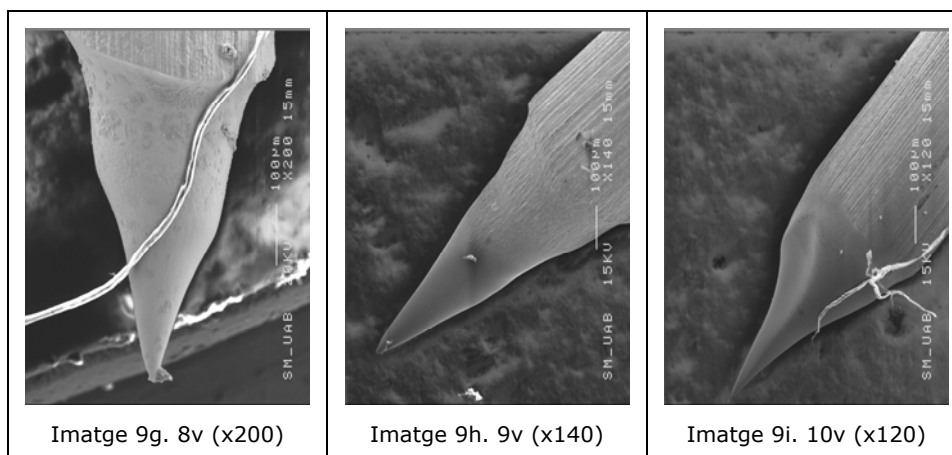


9) Puntes obtingudes amb KOH 40 %

A aquesta concentració, el tipus de forma de puntes amb un radi aparent molt gran i una longitud molt curta que es va descriure pel KOH al 30% segueix el mateix (imatges 9a-9i). A la imatge 9a, es pot dir clarament que no hi ha punta. En canvi, les imatges 9b i 9f mostren puntes aparentment amb una forma correcta, per a voltatges compresos entre 4 V i 6 V, les imatges mostren puntes massa curtes.

Les puntes 9g, 9h i 9i mostren una forma força gruixuda i llarga, de la mateixa manera que es produïa a les puntes obtingudes a voltatges més alts amb la dissolució del 30%, forma produïda quan la reacció es produeix massa ràpidament.





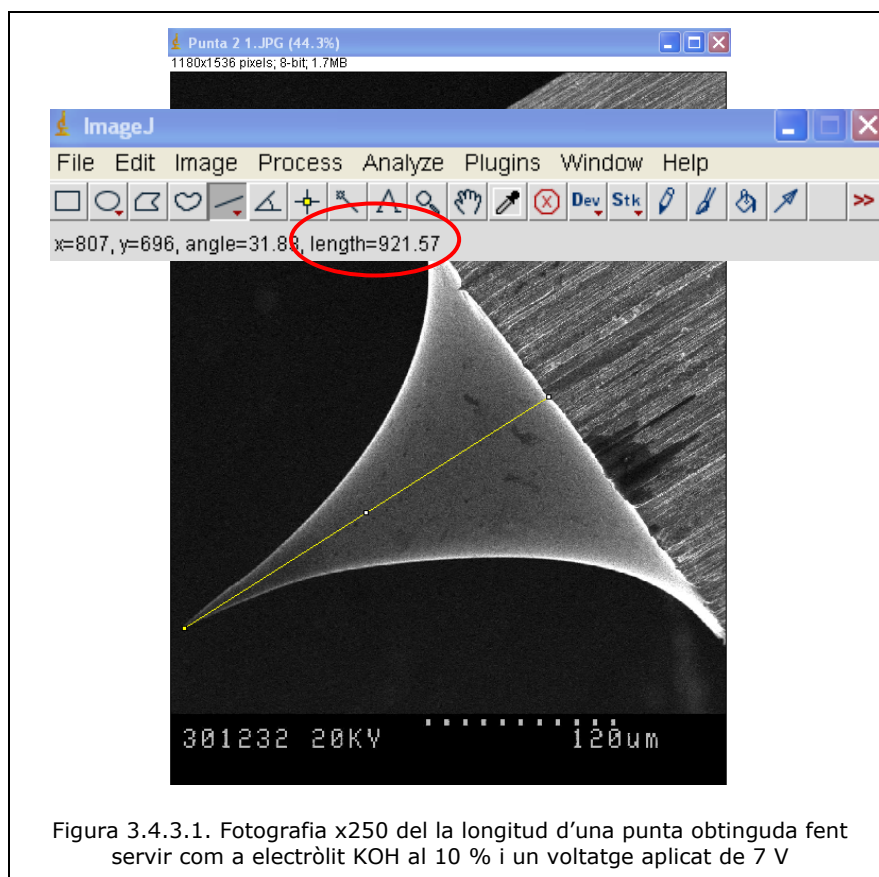
En primera instància i de manera general, s'observa que les puntes de bona qualitat visual són aquelles obtingudes a concentracions d'electròlit baixes, compreses entre 10 i 20 %, en el cas del KOH i entre 10 i 15 % pel NaOH, que justament corresponen als temps de reacció més lents. Quan s'utilitzen solucions més concentrades, la reacció química es torna molt ràpida, produeix una gran quantitat d'hidrogen en forma de bombolles de gas que es dipositen a la part submergida de fil de tungstè i afecten a la forma i a la longitud des les puntes així formades. L'acumulació del gas al llarg del fil podria explicar les formes amb diferents fronts d'atac com s'ha vist per exemple a la imatge 7h. Comparant les puntes obtingudes amb els dos electròlits, sembla ser que la reacció sigui més suau amb el cas del KOH, fet que pot explicar per que es pot fer servir concentracions més altes (15% vers 20%), el rang de concentracions vàlid es més ampli. Es va trobar un llinar de voltatge de 3V, per sota del qual, en la majoria dels casos, no es forma cap punta. Per l'altra banda, s'observen les puntes amb una forma adequada utilitzant un valor màxim de 8 V pel atac electroquímic.

3.4.3 Estudi de la longitud de la punta, L

Un cop analitzades les imatges des del punt de vista morfològic, es passa a realitzar l'estudi de la longitud de la punta.

La longitud de la punta, definida com la distància des de l'apèndix fins al punt on el diàmetre del fil recupera el seu valor original, és mesurada a partir de les imatges SEM obtingudes per mitjà del programa de tractament d'imatges IMAGE J.

Les mesures es realitzen manualment. Mitjançant el cursor es designa la distancia a mesurar (línia de color groc de la figura 3.4.3.1), el valor de la qual queda indicat a la barra de comandaments del programa com una longitud en píxels.



Per calcular la longitud física de la punta, només cal tenir en compte la barra d'escala de la imatge i realitzar un simple càlcul de conversió entre escales. En aquest cas, el càlcul final de la longitud real de la punta, un cop feta la conversió, és 273,06 μm . Aquest procediment de mesura es repeteix un mínim de tres vegades per punta per tal de determinar l'error associat, en aquest cas es tractaria de 273,1 \pm 3,2 μm .

A continuació, es mostra la taula 3.4.3.2 amb els valors de longitud de les puntes obtingudes per totes les concentracions dels dos electròlits i tots els valors de voltatges aplicats. Es representen els valors mitjos de les puntes obtingudes:

Voltatge	NaOH				KOH			
	10%	15%	20%	30%	10%	20%	30%	40%
2	721,7	332,5	616,0	875,0	450,6	105,0	120,0	48,0
3	251,7	278,6	870,0	840,0	304,5	408,3	354,2	293,0
4	260,0	321,5	542,7	471,7	237,3	295,0	240,0	172,0
5	286,7	302,3	493,3	615,0	251,2	276,5	255,0	228,0
6	275,8	288,1	662,7	258,3	239,7	255,9	241,0	238,0
7	289,3	268,7	586,7	483,3	273,1	231,7	216,0	274,2
8	433,3	254,5	737,3	1158,0	297,1	191,7	270,0	459,2
9	453,3	286,3	566,7	442,0	307,2	470,0	641,7	574,6
10	368,0	394,1	795,0	218,0	650,0	523,3	638,3	341,2

Figura 3.4.3.2. Resultats obtinguts (la longitud de la punta en micròmetres, el voltatge en volts i la concentració de les solucions en percentatge en pes)

Observant els resultats obtinguts, es veu que hi ha una punta (8V, 30% NaOH) amb una longitud de més de 1000 μm que dista excessivament del conjunt. Els valors obtinguts pel NaOH a 30% no mostren cap regularitat, per tant, aquests no es poden tenir en compte, i es pot descartar la solució de NaOH al 30 % com a electròlit.

També es pot observar, com les puntes obtingudes a un voltatge de 2 V amb solucions de KOH per a concentracions superiors al 10% donen puntes molt curtes, inferiors a 120 μm . Si s'observen les imatges (series 7, 8 i 9), es pot considerar que no hi ha punta i per tant no es poden tenir tampoc en compte aquests valors.

La representació gràfica dels resultats obtinguts es mostra a la figura 3.4.3.3. i permet una anàlisi més curosa dels resultats obtinguts.

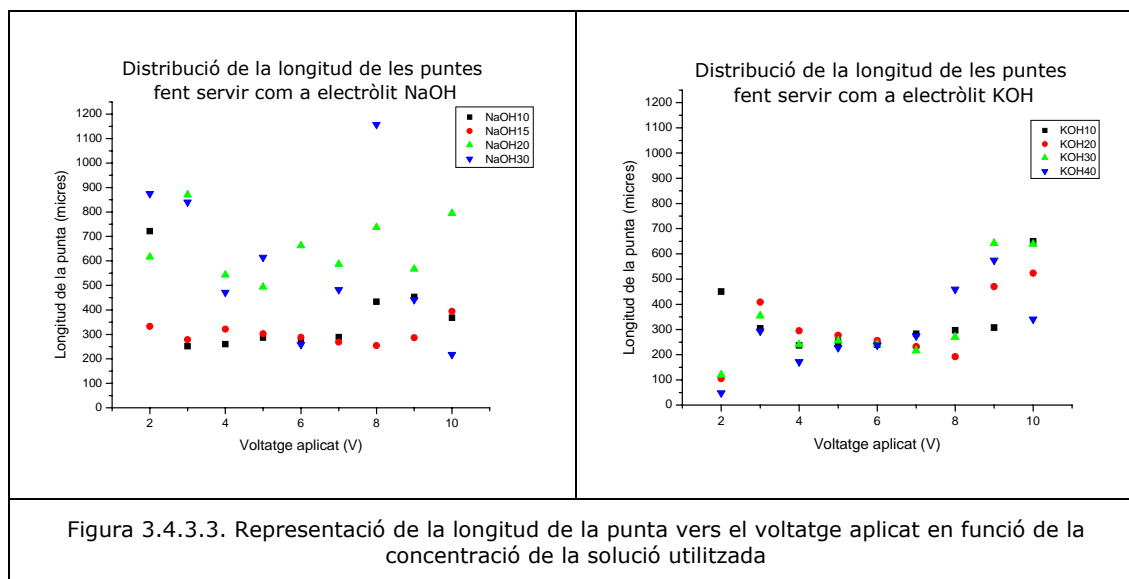


Figura 3.4.3.3. Representació de la longitud de la punta vers el voltatge aplicat en funció de la concentració de la solució utilitzada

En primera instància, s’observa una major dispersió de la longitud de les puntes quan es fa servir NaOH com a electròlit. Si es descarten aquells valors que es desvien excessivament del conjunt, es pot dir que s’obtenen puntes amb una longitud compresa entre 200 i 900 μm . En canvi, en el cas del KOH, es pot observar que la dispersió és menor i les longituds queden compreses en un rang més estret, entre 200 i 700 μm .

També la figura 3.4.3.3 mostra que en el cas del KOH, les puntes tenen unes mides molt similars per voltatges aplicats de 3 a 8 V, independentment de la concentració de l’electròlit. En el cas del NaOH, es veu una influència més marcada de la concentració de l’electròlit, ja que a mida que augmenta la concentració també ho fa la longitud de la punta. En aquest cas, quan la concentració supera el 20 %, la reacció es torna més ràpida i descontrolada, i per tant, les longituds de les puntes no mostren la regularitat que s’observa a concentracions més baixes.

Inicialment, es va definir com a requisit important una longitud de les puntes com més curta millor. Tanmateix, les imatges SEM mostren puntes massa curtes fins al punt que no es pogué considerar la presència d’una punta. Per tant, es pot determinar un rang de longitud que seria entre 200 i 300 μm a dins del qual les puntes compleixen els criteris de ser curtes i tenir un apèndix punxegut. No obstant, el compliment de la premissa de longitud no és garantia d’obtenir una punta amb la qual es puguin realitzar imatges STM de alta resolució, ja que entren en lloc altres factors, com el radi de curvatura.

3.4.4 Estudi del radi de curvatura de la punta, r

Un radi de curvatura, r , petit afavorirà l'obtenció de imatges STM de alta resolució. Aquest va ser un dels criteris que es va fixar inicialment, així que seran considerades com a bones aquelles puntes amb un radi de curvatura el més petit possible. Es recorda que, en un cas ideal, l'apèndix hauria de finalitzar en un àtom únic. A més a més, una punta amb un radi petit sempre s'ha d'incloure dins d'un conjunt de puntes que presentin aquesta mateixa propietat, és a dir, no es pot tractar d'un cas aïllat, ja que sinó el protocol experimental no es podria considerar com reproducible.

Pel càlcul del radi de curvatura es fan servir imatges SEM, en aquest cas ampliant la punta a més detall, 100.000 augments aproximadament. Es prenen mesures de les coordenades de diferents punts directament sobre les fotografies obtingudes i fent servir el programa de tractament d'imatges IMAGE J es poden extreure els valors X i Y d'aquestes coordenades (figura 3.4.4.1.).

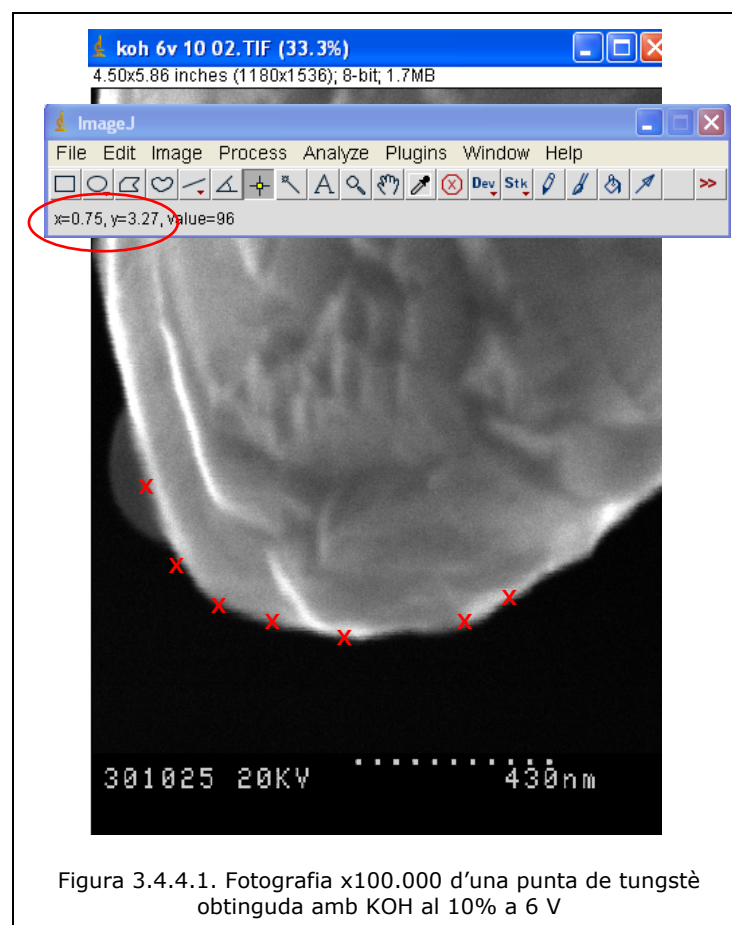
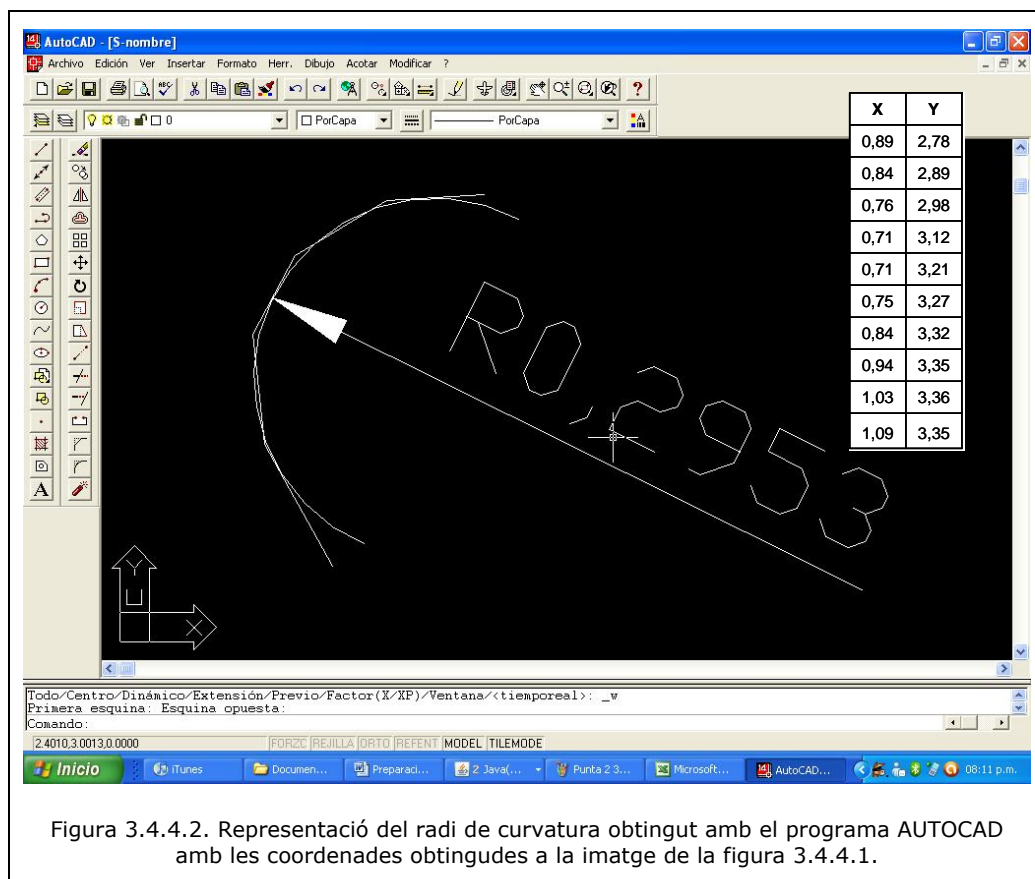


Figura 3.4.4.1. Fotografia x100.000 d'una punta de tungstè obtinguda amb KOH al 10% a 6 V

Un cop obtingudes les coordenades d'uns 10 punts aproximadament, es passa a dibuixar el contorn amb el programa de dibuix AUTOCAD. La circumferència que millor s'adapti a les coordenades representades donarà una idea aproximada del valor del radi de curvatura de la punta estudiada.

A la figura 3.4.4.2. es mostra la representació de la punta i es calcula el radi de la circumferència que conté.



Per calcular el radi de curvatura, com en el cas de la longitud de la punta, es realitza el mateix càlcul de conversió entre escales. El radi de curvatura de la punta mostrada com exemple dona 307,5 nm. Aquest procediment de mesura es repeteix un mínim de tres vegades per punta per tal de determinar l'error associat, en aquest cas, es tractaria de $307,5 \pm 6,2$ nm.

A la taula 3.4.4.3. es mostren els valors mitjans del radi de curvatura calculats per aquest mètode sobre les diferents puntes obtingudes.

Voltatge	NaOH				KOH			
	10%	15%	20%	30%	10%	20%	30%	40%
2	816,8	336,3	682,8	664,7	2258,3	12116,7	22488,0	27464,0
3	306,0	411,8	621,4	403,1	391,6	397,1	936,3	516,6
4	287,8	399,7	446,1	1811,2	347,4	373,9	643,6	616,3
5	302,3	337,4	480,4	1379,7	396,4	407,4	543,3	390,4
6	452,3	349,4	268,6	3269,7	307,5	393,3	677,4	408,4
7	350,4	321,4	1166,2	1898,3	254,2	319,4	716,4	439,8
8	553,7	449,9	1331,7	4113,7	274,2	395,7	354,9	841,0
9	616,4	359,4	2464,9	21780,0	500,7	1714,1	4322,7	921,2
10	884,3	707,9	2795,3	19542,4	549,5	665,8	4514,0	1263,3

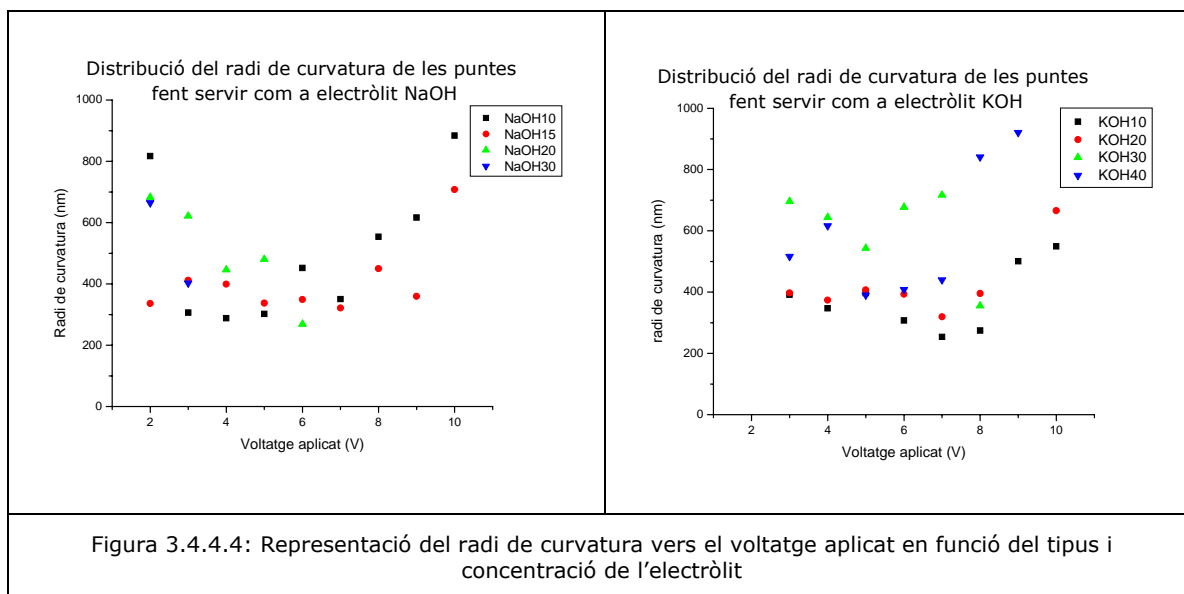
Figura 3.4.4.3. Resultats obtinguts (Radi de curvatura en nanòmetres, el voltatge en volts i la concentració de la solució en percentatge en pes)

S'observen valors de radis de curvatura, que per la seva magnitud no són funcionals per a obtenir imatges. Pel la solució de NaOH al 30 %, la majoria de les puntes es poden descartar, ja que presenten un valor superior a 1000 nm per un voltatge aplicat superior a 3V. També s'obté un radi excessivament gran per una concentració de 20 % a voltatges superiors a 7 V.

Amb KOH com a electròlit, independentment de la concentració quan el voltatge aplicat és de 2 V o superior a 9 V, les puntes presenten un radi extremadament gran tot i que no en totes les puntes obtingudes.

Pel que fa a la resta de puntes obtingudes amb NaOH i KOH, la majoria presenten radis de curvatura per sobre de 300 nm.

Per la representació gràfica dels resultats obtinguts s'eliminen aquells valors del radi que superen els 1000 nm. El gràfic del radi de curvatura vers el voltatge aplicat en funció del tipus i concentració d'electròlit es mostra a la figura 3.4.4.4.

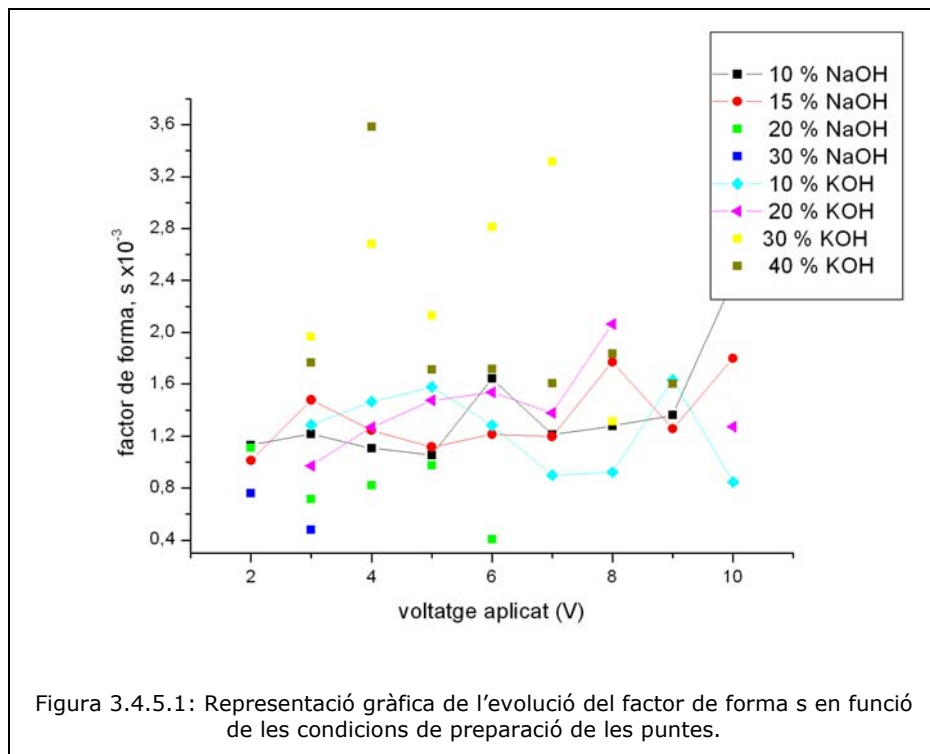


Com es pot observar, en el cas de NaOH, els millors valors de radi s'obtenen per a voltatges de 3 a 7 V, sobretot amb la concentració de 10 %.

En canvi, fent servir KOH, les puntes amb un radi de curvatura menor es van fabricar amb voltatges de 4 a 8 V, i a més, no s'observa una gran diferencia de radis entre els puntes obtingudes amb les solucions de 10 i 20 %.

3.4.5 Factor de forma, s

Amb els valors de la longitud i del radi de cada punta, es pot definir un factor que representi quantitativament la forma que fins ara s'ha avaluat de manera qualitativa. Per això, definim el paràmetre s sense dimensió com la proporció entre el radi i la longitud de la punta: $s(\times 10^{-3}) = r(\text{nm})/L(\mu\text{m})$. La figura 3.4.5.1 mostra l'evolució del factor s en funció de les condicions de preparació (electròlit, concentració i voltatge). Aquí, s'aprecia que les puntes que tenen un factor de forma comprès entre 0.9 i 1.5 són les que es van valorar positivament amb les imatges SEM, ja que aquest paràmetre reflexa la morfologia de la punta. Per exemple, un factor de forma s de 1 significa una longitud de punta igual a 1000 vegades el seu radi de curvatura. Així, es veu que la majoria de les puntes que compleixen els dos criteris de longitud i radi són les que tenen un factor de forma $s \sim 1.2$.



3.5 Condicions òptimes per a l'obtenció de les puntes

Com conclusió preliminar, es resumen els diferents paràmetres determinats per a l'obtenció de puntes de tungstè de manera òptima i reproduïble pel mètode electroquímic. Tota la informació referent a les condicions queda recollida a la taula de la figura 3.5.1.

PARÀMETRES	VALORS ÒPTIMS
Procediment d'obtenció de les puntes	Mètode electroquímic
Material	Tungstè de 99,95 % de puresa
Diàmetre del fil	0,4 mm
Longitud de fil submergida	1 cm aproximadament
Electròlit	Solucions de NaOH i KOH
Concentració de l'electròlit	10-15% (NaOH) i 10-20% (KOH)
Voltatge aplicat	3-7 V (NaOH) i 4-8 V (KOH)
Electròde (càtode)	Placa d'acer inoxidable disposada en forma d'anell al voltant del vas de precipitat
Temps de reacció	La reacció queda aturada quan es produeix la separació del fil.
Procediment de rentat de la punta obtinguda	Rentat amb aigua destilada abundant i posterior rentat amb etanol

Figura 3.5.1. Condicions òptimes per l'obtenció de puntes per a microscopi d'efecte túnel (STM)

Les puntes obtingudes sota les condicions descrites a la taula 3.5.1., requereixen uns tractaments posteriors per tal de confirmar la seva validesa per el seu ús a l'STM.

4 Tractaments *in situ* de la superfície

4.1 Introducció

Un cop obtingudes les puntes de tungstè pel mètode electroquímic descrit anteriorment, aquelles que presenten els criteris de simetria i factor de forma determinats al capítol 4 són transferides a l'interior de la cambra de preparació en ultra alt buit (UHV), per tal de realitzar el tractament *in situ* de neteja de la seva superfície.

Estudis de la superfície de les puntes demostren la presència de impureses com carboni, nitrogen, hidròxids de metalls alcalins (per exemple KOH) i microcristalls (per exemple WO_3K). Els contaminants es poden dipositar a la superfície durant el procés electroquímic i durant l'exposició posterior de les puntes al atmosfera. A part de aquests contaminants, fent servir diverses tècniques d'anàlisi com la microscòpia de transmissió d'electrons (TEM), l'espectroscòpia Auger (AES) o la fotoemissió de Raigs X (XPS) s'ha documentat la formació d'una capa d'òxid (principalment WO_3) que creix sobre el fil de tungstè durant l'atac electroquímic [11].

Aquestes capes de contaminants provoquen que les puntes no siguin, inicialment, aptes per l'obtenció d'imatges STM de bona qualitat. Efectivament, els residus de la

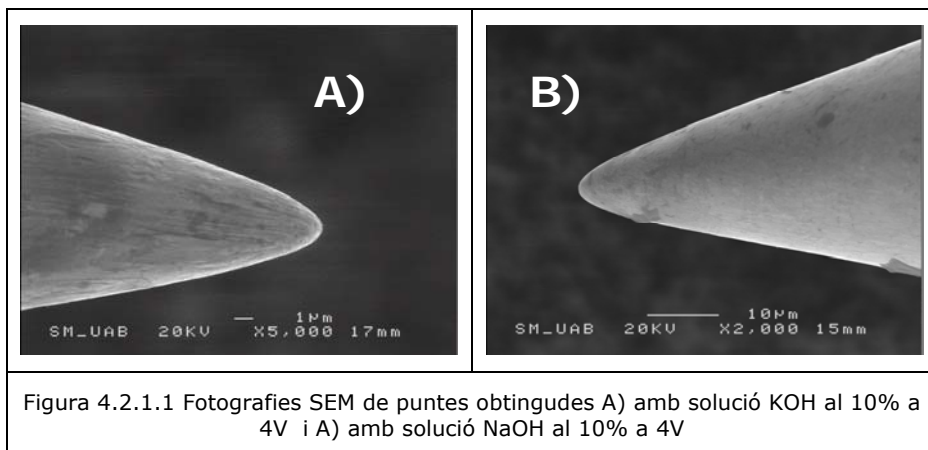
reacció electroquímica i/o les impureses sobre la superfície de les puntes, provoquen inestabilitats en les imatges STM. Habitualment, aquesta contaminació està feblement enllaçada a la superfície, i per això, les impureses es poden posar a vibrar i fins i tot ser transferides a sobre de la mostra. Un altre font de soroll per a l'obtenció de les imatges STM prové de la capa d'òxid que cobreix la punta després de l'atac. Aquesta capa aïllant, per primera que sigui, afecta al corrent túnel entre la punta i la mostra, provoca inestabilitats i, per tant, la seva presència repercuteix directament en la qualitat de les imatges STM. En casos extrems, amb una capa gruixuda al apèndix de la punta, el corrent túnel no es detecta i la punta pot arribar a xocar contra la mostra.

4.2 Anàlisi i tractament *ex situ*

4.2.1 Anàlisi superficial EDS

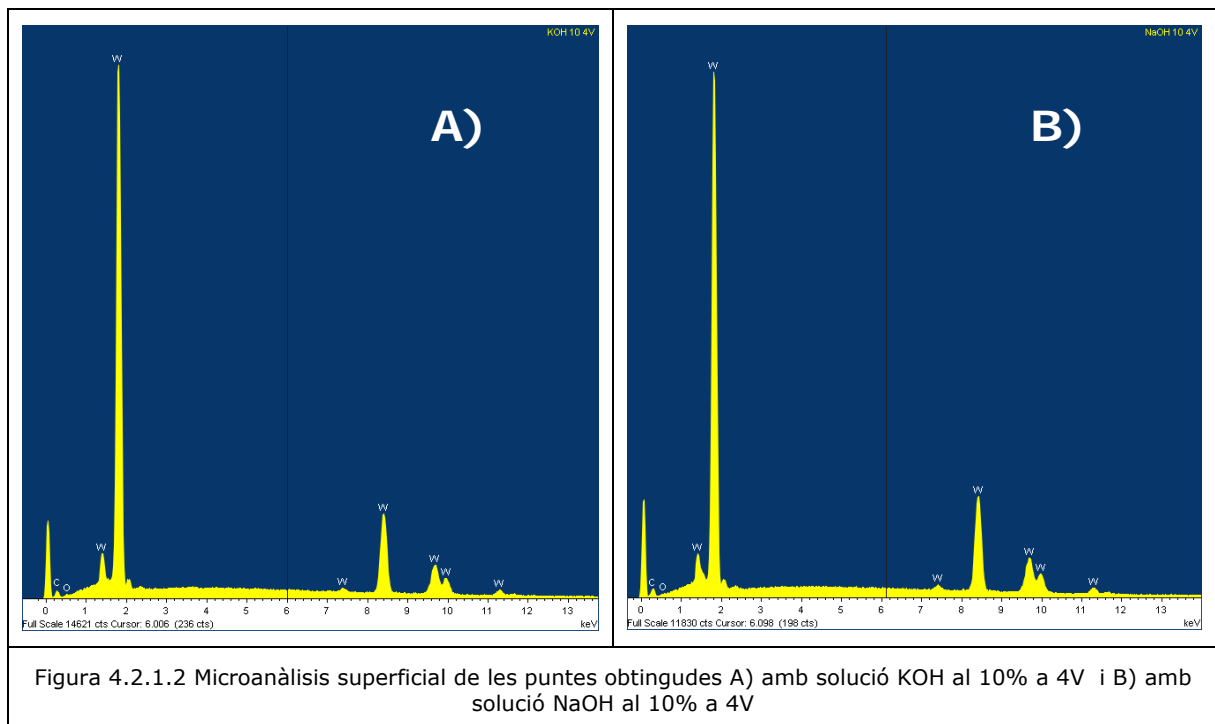
Per fer l'anàlisi superficial mitjançant SEM, es fa servir el microscopi marca JEOL model JSM 6300, ubicat al Servei de Microscòpia Electrònica de la Universitat Autònoma de Barcelona. De fet, el SEM ofereix la possibilitat de realitzar anàlisis químiques locals de la mostra i d'obtenir la composició elemental gràcies a l'espectroscòpia de dispersió d'energia de raigs X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

La interacció dels electrons amb els núvols electrònics dels àtoms de la mostra estudiada genera l'emissió de radiacions de diversos tipus, com ara les de raigs X. Aquests són utilitzats per a la identificació qualitativa i quantitativa dels elements presents en la mostra. Per al estudi de la composició superficial de les puntes, es fan servir les imatges SEM. A la figura 4.2.1.1, es mostra dues imatges de puntes preparades amb un voltatge de 4 V i una concentració de 10% de A) KOH i B) NaOH.



Com es pot observar als microanàlisis de la figura 4.2.1.2., les dues puntes, A) i B), estan compostes principalment, i quasi únicament, per tungstè. S'observen petites traces d'elements com carboni i oxigen, com indicatiu de la presència d'elements contaminants, tot i que s'esperaven en major quantitat. La proporció d'oxigen mesurada pel microanàlisis EDS no demostra la presència d'una capa d'òxid.

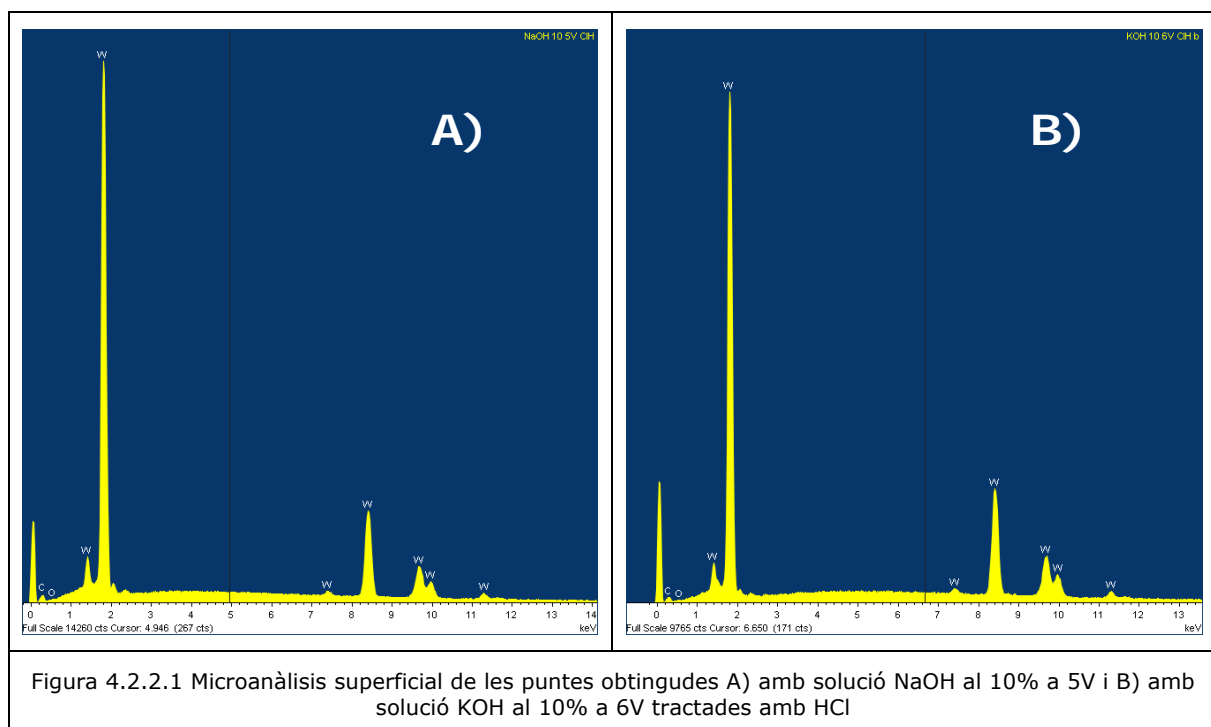
S'ha repetit el microanàlisis amb diverses puntes obtingudes amb altres concentracions d'electròlit amb un resultat semblant.



El mètode de preparació de les puntes genera una capa d'òxid a la zona d'atac [ref.]. El fet de no detectar-la amb EDS s'atribueix a la manca de sensibilitat del dispositiu de anàlisi. La zona analitzada inclou principalment el volum de la punta mentre que l'òxid es troba a la superfície. Aquest mateix argument es pot fer servir igualment per explicar la quasi absència de contaminants. Per tant, es pot dir que aquest mètode de detecció de la capa d'òxid i d'impureses no es l'adequat.

4.2.2 Tractament químic de la superfície de la punta

Aquest mètode consisteix en submergir la punta en una solució d'àcid fort, fluorhídric o d'àcid clorhídric, per solubilitzar la capa d'òxid. El tungstè és un metall que no reacciona amb aquests àcids concentrats, però si els òxids que recobreixen la punta [11]. Un temps d'immersió de 10 a 30 segons es considera suficient per eliminar la capa d'òxid.



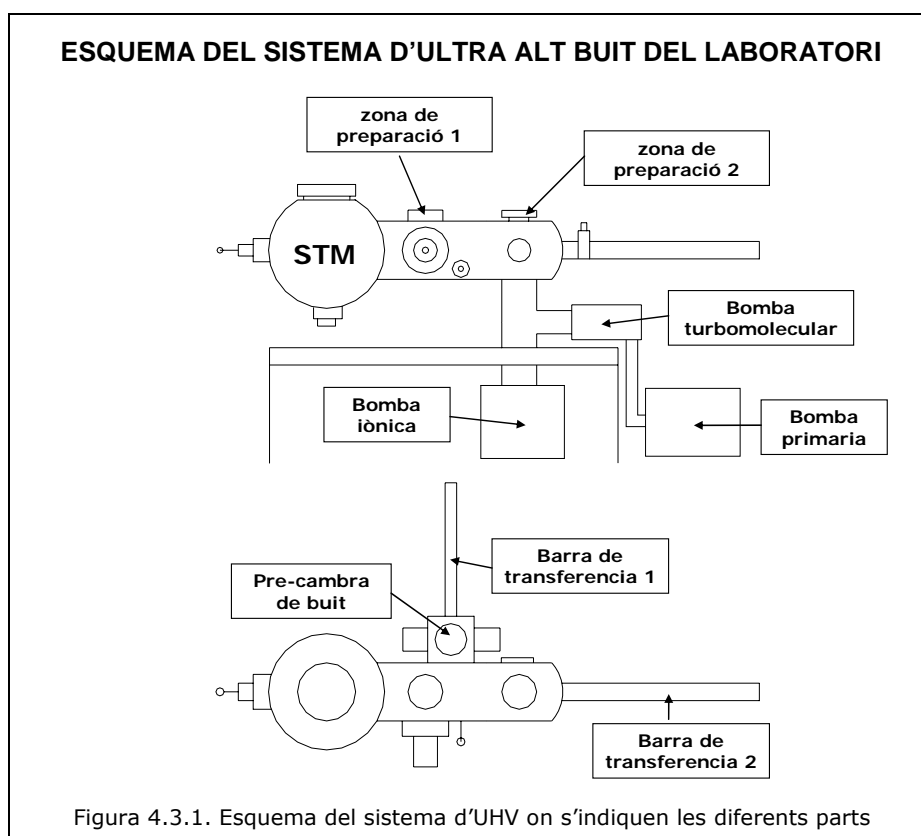
Per SEM, no s'aprecien cap diferència qualitativa entre les imatges de les puntes abans i després de la neteja per àcid. A més a més, la microanàlisi de la superfície per EDS no exhibeix cap signatura de la presència de l'òxid i per tant, no hi ha cap diferència entre les puntes tractades de aquelles que no ho han estat, pel que fa a la seva

composició. En conseqüència, no s'ha arribat a analitzar l'eficàcia de l'atac químic amb àcids forts com a tractament de la superfície. A la figura 4.2.2.1. es mostra el microanàlisi de dues puntes A) i B) tractades amb àcid. Si es compara amb els microanàlisis de la figura 4.2.1.2. s'observa que no hi ha cap diferència.

Aquesta primera etapa de neteja que es realitza *ex situ*, ha de ser complementada per un tractament posterior en UHV: el bombardeig iònic i/o el recuit.

4.3 Anàlisis i tractament *in situ* de la superfície de la punta

A la figura 4.3.1, es mostra un esquema del sistema d'UHV on queden reflectides les diferents parts que el componen. L'objectiu d'aquest treball no és aprofundir en la descripció del funcionament de tot el sistema, però sí que d'algunes de les parts més importants del sistema d'UHV han de ser identificades.

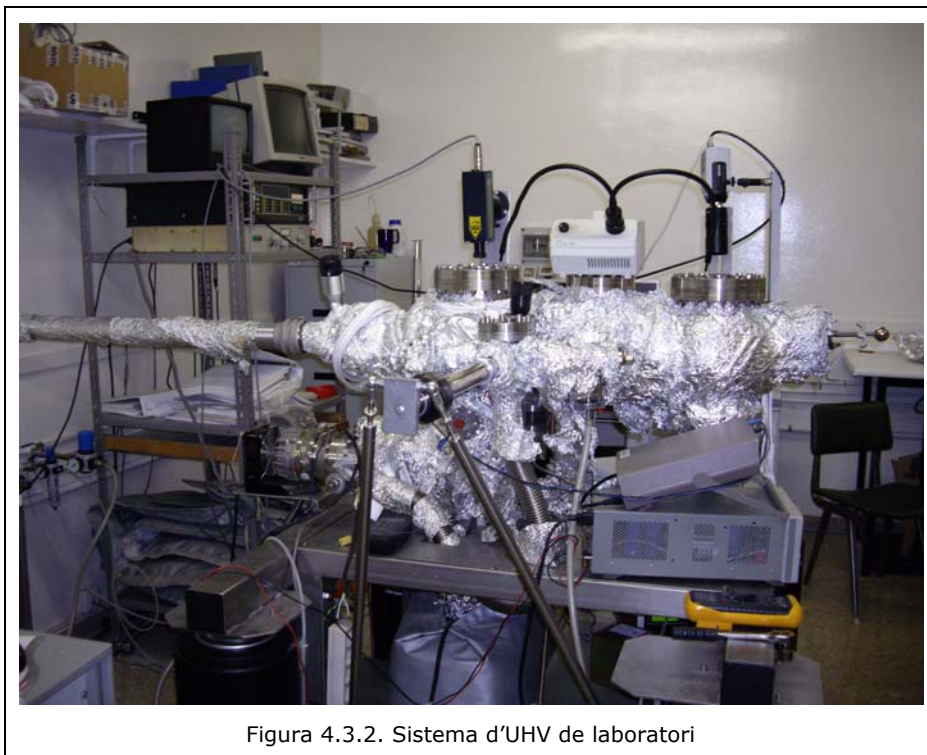


D'una manera resumida, el sistema està format per dues cambres: una pre-cambra de buit, per on s'introdueixen les puntes i/o mostres des de l'exterior i una cambra de

preparació/anàlisi on es tracten les puntes i les mostres abans de ser caracteritzades pel STM. A la cambra principal, es poden realitzar els tractaments de bombardeig iònic i de recuit tant de les puntes com de les mostres. Finalment, la caracterització (imatges i estudis espectroscòpics) de les mostres (puntes en aquest cas, o superfícies conductores) es duu a terme per STM.

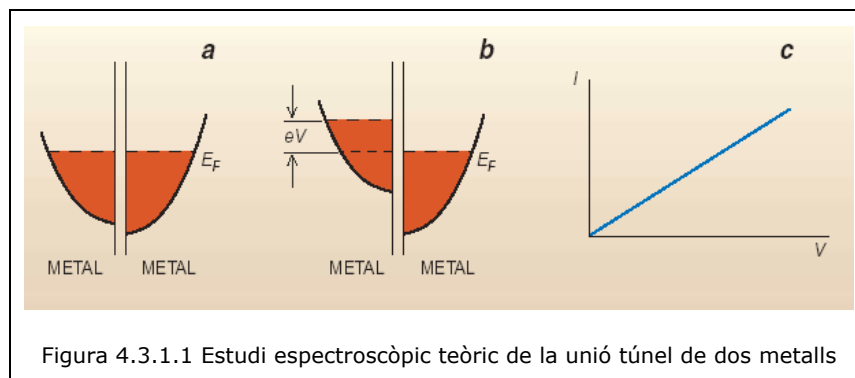
El ultra alt buit del conjunt s'obté per un sistema complex de bombes interconnectades: la bomba primària que permet arribar a pressions fins 10^{-4} mbar, la bomba turbo-molecular que cobreix el rang de pressió de 10^{-4} mbar fins 10^{-10} mbar i la bomba iònica per a aconseguir pressions fins a 10^{-11} mbar. Per tal d'assolir les condicions d'UHV, és necessari escalfar el sistema, amb un seguit de mantes calefactores, de manera homogènia per tal d'eliminar les molècules d'aigua i de gas residual. Així, s'aconsegueix un ambient pràcticament net d'impureses i es poden estudiar les superfícies de metalls i semiconductors cobertes o no de molècules orgàniques.

A la figura 4.3.2. es mostra una fotografia del sistema d'UHV real que es fa servir al laboratori.



4.3.1 Anàlisi de la superfície de les puntes per STS

Per obtenir les característiques espectroscòpiques de les puntes, es realitzen mesures STS a sobre d'una mostra metàl·lica. Fent servir el STM, es pot adquirir la variació $I_t(V_t)$ del corrent túnel en funció del voltatge. En la figura 4.3.1.1, es representa la característica espectroscòpica que s'obté per a una unió túnel entre dos metalls [18]. Per un voltatge entre la punta i la mostra de 0 V, els nivells de Fermi estan alineats i no n'hi ha corrent túnel (figura 4.3.1.1 a), quan s'aplica una diferència de potencial entre els dos elements (figura 4.3.1.1 b), els electrons poden passar la barrera de potencial i s'obté una característica lineal (figura 4.3.1.1 c) que representa el continu de la densitat d'estats dels dos metalls.



Es fa servir una mostra de Au(110) per tal de realitzar l'estudi espectroscòpic de la unió túnel amb la punta de tungstè a estudiar. La mostra ha estat preparada per tal d'assegurar que està neta d'impureses i perfectament metàl·lica. El tractament superficial de la mostra es descriu al capítol 6 del present treball.

La mesura de la característica $I(V)$ es realitza amb el control de la regulació de corrent inactiu, és a dir que la punta es queda a la última alçada que correspon al corrent túnel de consigna. A aquesta alçada constant, s'efectua la mesura del corrent túnel en el rang de voltatges definit. Al exemple de la figura 4.3.1.2, es mostra la característica $I(V)$ entre -1 i 1V d'una punta (10 % KOH i 6 V) sense tractar. S'observa amb claredat que el comportament no és lineal. Entre -0.1 i 0.1 V, no hi ha corrent, fet que reflexa l'existència d'una capa aïllant que impedeix la circulació del corrent túnel per aquests voltatges. Si considerem que la superfície d'or és neta i perfectament conductora, aquest comportament ha de ser imputat a la punta. A més d'aquesta característica, la presència de la capa d'òxid es nota pel fet que el corrent

túnel amb la punta sense tractar es mostra inestable i l'alçada s'ha d'ajustar constantment produint soroll a les imatges.

Per tal de millorar aquesta corba $I(V)$ i la qualitat de les imatges STM, s'ha de prosseguir a un tractament addicional *in situ* per eliminar la capa d'òxid.



4.3.2 Tractament superficial de la punta (Bombardeig iònic)

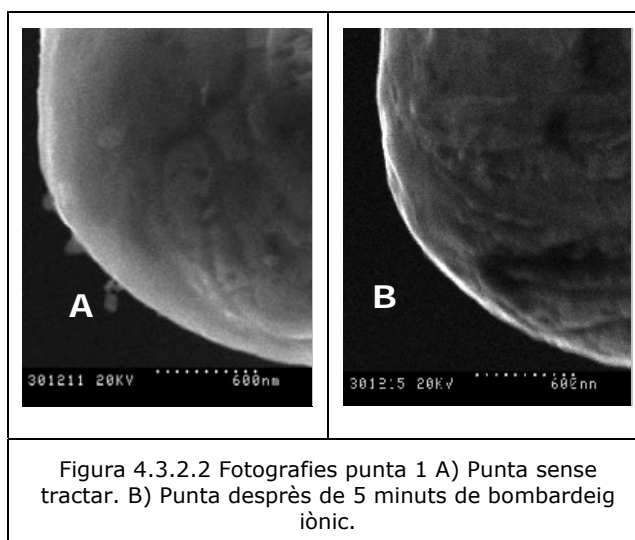
El mètode de bombardeig iònic consisteix en focalitzar un feix d'ions d'argó sobre la superfície de la mostra per tal d'arrancar la capa contaminant.

L'eficàcia del bombardeig varia segons el tipus de canó, la geometria del dispositiu i la distància mostra – canó que es poden corregir modificant el temps de bombardeig i l'energia del feix. A part de ser un mètode efectiu per netejar la punta, el bombardeig iònic té la avantatge afegida de produir rugositat a la superfície de la punta. S'utilitza un canó d'ions marca RIBER model CI-10 [20], el qual està destinat a produir un feix d'ions de gas noble (Argó, Criptó o Xenó) de baixa energia (150 – 600 eV) i una densitat de corrent d'uns $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En la taula de la figura 4.3.2.1 és poden veure les condicions utilitzades pel bombardeig iònic:

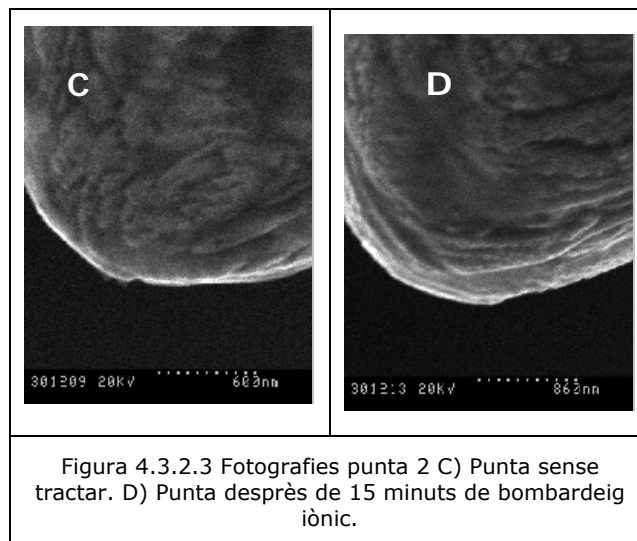
UNITAT CONTROLADA	VALORS
PRESSIÓ INICIAL DEL SISTEMA	$< 10^{-10}$ mbar (aprox)
PRESSIÓ D'ARGÓ	1×10^{-4} mbar
CORRENT	10-11 μ A
ENERGIA	500 eV

Figura 4.3.2.1 Taula de paràmetres per la ionització de l'argó (bombardeig iònic)

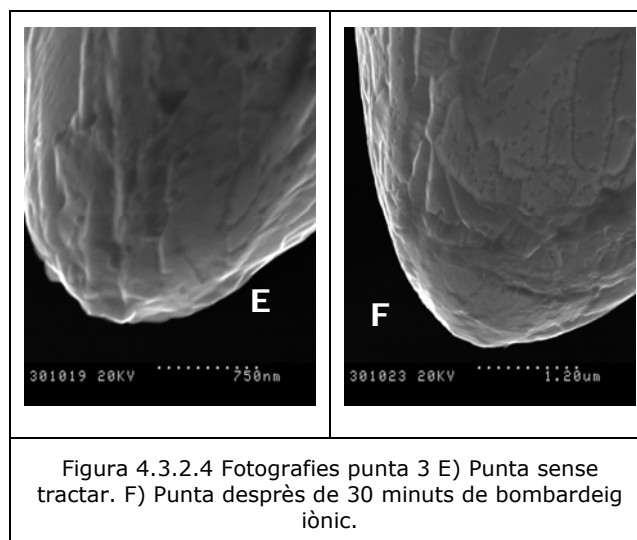
Es van realitzar diferents temps d'exposició de 5, 15 i 30 minuts. al feix de ions sobre les puntes.



A la figura 4.3.2.2 es mostren les fotografies SEM d'una mateixa punta, fotografia A punta sense tractar i a la fotografia B la mateixa punta després d'un tractament de 5 minuts de bombardeig iònic. No s'observa un gran diferencia entre elles, ni pel que fa al radi de curvatura i ni pel que fa a la presència de rugositats.



En la figura 4.3.2.3 es mostra la comparativa entre una punta sense tractar, C i un cop tractada amb 15 minuts de bombardeig iònic, D. La diferència més important entre les dues puntes és l'augment del radi de curvatura després del bombardeig.



En la figura 4.3.2.5. es mostra la comparativa, al igual que en els casos anteriors, entre una punta sense tractar, E i un cop tractada amb 30 minuts de bombardeig iònic, F. En aquest cas, l'augment del radi de curvatura després del bombardeig és més evident i superior.

Globalment, es constata un augment del radi de curvatura després del bombardeig iònic. L'anàlisi del radi de curvatura de les puntes abans i després del tractament iònic revela una diferència de ~8 nm per 5 minuts de bombardeig, valor que queda dins del marge d'error de mesura. Tanmateix, la diferència entre radis és de 64,1 nm i 307,9 nm per les puntes bombardejades 15 i 30 minuts, respectivament. Així que es pot concloure que a partir de 15 minuts d'exposició al feix d'argó, el efecte del bombardeig és un arrodoniment de la punta.

A la taula de la figura 4.3.2.5, es mostren els valors del radi de curvatura de les puntes abans i després del bombardeig iònic.

Punta	Imatges	Radi de curvatura
1	Imatge A (Sense tractar)	365,5 nm
	Imatge B (Bombardeig 5 min)	357,6 nm
2	Imatge C (Sense tractar)	439,3 nm
	Imatge D (Bombardeig 15 min)	503,4 nm
3	Imatge E (Sense tractar)	395,5 nm
	Imatge F (Bombardeig 30 min)	703,4 nm

Figura 4.3.2.6 Radi de curvatura de puntes sense i bombardejades

El temps òptim de bombardeig ha de ser comprès entre 5 minuts, temps pel qual no s'ha apreciat un canvi qualitatiu de la forma de la punta i 15 minuts, temps pel qual comença l'arrodoniment de la punta. Per aquest motiu, s'opta per bombardejar les puntes durant 10 minuts.

4.3.3 Tractament superficial de la punta (recuit)

Un tractament de recuit molt curt és normalment recomanable per recristal·litzar la superfície de la punta de les tensions provocades després del bombardeig. També es pot realitzar directament el recuit sense l'etapa del bombardeig, ja que escalfar la punta a temperatures elevades en UHV és un mètode molt eficient per eliminar la

capa d'òxid que recobreix la punta. Se sap que l'espècie oxidada del tungstè que es forma és WO_3 [11].

A temperatures per sobre els 1000 K té lloc la reacció que es mostra a la figura 4.3.3.1.

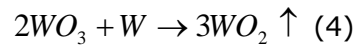
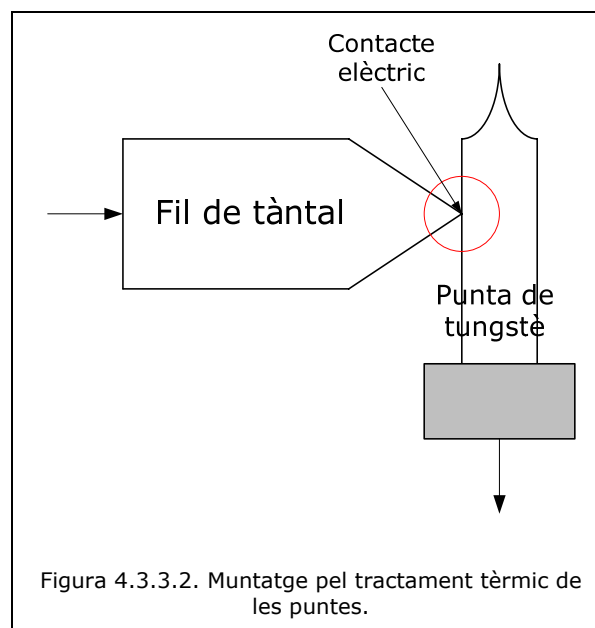


Figura 4.3.3.1. Reacció produïda en l'operació de recuit

El triòxid de tungstè (WO_3) que recobreix la superfície de la punta reacciona amb el tungstè per donar lloc a diòxid de tungstè (WO_2), que sublima sobre els 1075 K i deixa la superfície metàl·lica neta. A més a més, el procés de recuit també té l'avantatge de relaxar els possibles defectes i/o tensions superficials del fil de tungstè.

El muntatge per realitzar el recuit es pot veure a la figura 4.3.3.2. Es tracta d'una xapa de tàntal molt prima que està dissenyada per aconseguir un contacte puntual amb la part del fil de W per sota de la zona de la punta. Es produeix l'escalfament de la punta per resistència de contacte. El contacte a ser reduït a un punt té una resistència no nul·la i el passatge d'un corrent entre el tàntal i el fil de tungstè provoca l'escalfament de la zona més prima del fil es a dir de la punta.

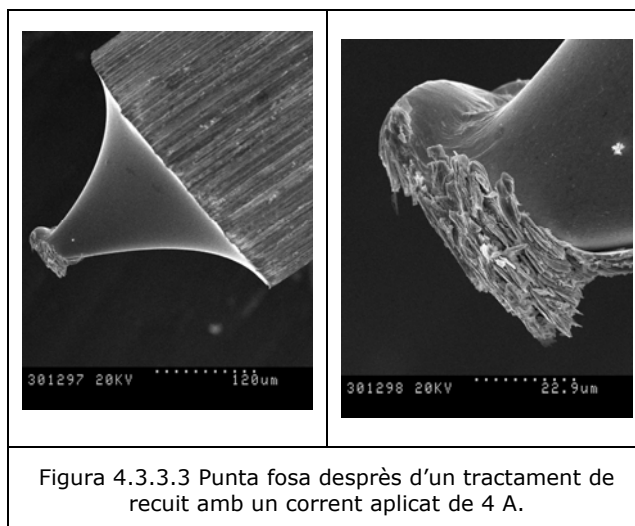


Amb aquest sistema, es difícil de controlar la temperatura de la punta, només l'observació del canvi de color de la punta provocat per l'escalfament proporciona una idea de la temperatura que assoleix la punta. El paràmetre que es podria, en principi, controlar es el corrent que passa pel punt de contacte. Tanmateix, la resistència d'aquest contacte evoluciona mentre es produeix l'escalfament i resulta bastant difícil un control fi i reproducible de la temperatura de recuit de la punta.

El tungstè fon a 3683 K i el diòxid de tungstè (WO_2) sublima als voltants de 1075 K, per tant, aparentment no hi ha un risc de fer malbé la punta per la fusió del metall. No obstant, els àtoms de tungstè comencen a difondre a temperatures inferiors a la seva temperatura de fusió [11]. Aquesta difusió pot provocar un augment del radi de curvatura.

El protocol experimental consisteix en realitzar un recuit flash amb un temps d'exposició de 10 segons. Es realitzen proves amb tres puntes aplicant diferents valors de corrent (3, 4 i 5 A). Les puntes agafen una tonalitat taronja (que correspon a un rang de temperatures de 1175 a 1300 K) quan s'aplica un corrent entre 3 i 4 A, pels valors superiors a 4V, les puntes es tornen grogues (temperatura superior al 1375K).

No es va aconseguir un control suficientment bo del dispositiu experimental de recuit, ja que la punta va fondre quan es va aplicar un corrent de 4 A, mentre que quan es va aplicar el corrent de 3 A i 5 A no es va produir la fusió (vegeu figura 4.3.3.3).



Per tant, el protocol experimental escollit per a tractar la superfície de les puntes i treure la capa d'òxid es de practicar un bombardeig iònic de 10 minuts amb ions d'Ar⁺ de 500 eV.

4.3.4 Característica I (V) d'una punta bombardejada

A la figura 4.3.4.1 es mostra la característica I(V) obtinguda amb una punta bombardejada 10 minuts i la mostra d'Au.

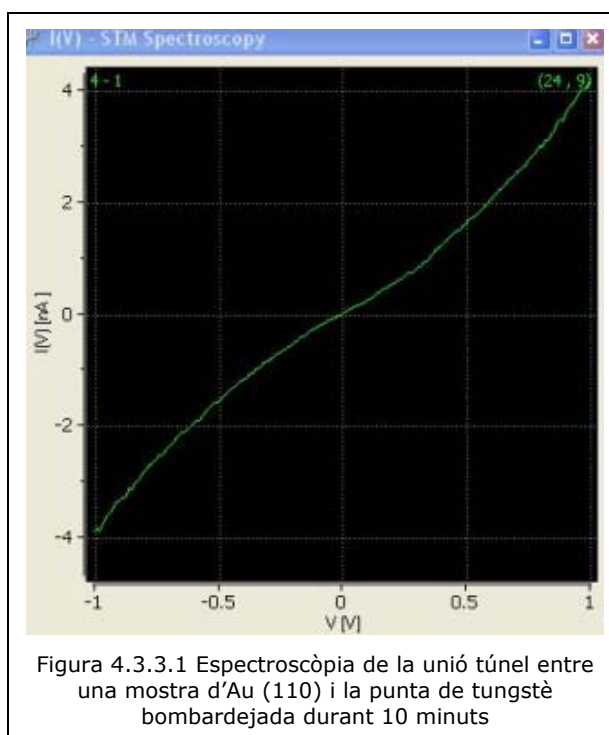


Figura 4.3.3.1 Espectroscòpia de la unió túnel entre una mostra d'Au (110) i la punta de tungstè bombardejada durant 10 minuts

A diferència de la figura 4.3.1.2., s'observa un corrent pràcticament lineal per voltatges compresos entre -1 i 1V. Encara es veu una zona a voltant del nivell de Fermi (0 V) on la corba es desvia del comportament metàl·lic. Per tant, es pot dir que amb un bombardeig iònic de 10 minuts i 500 eV s'elimina gran part de la capa aïllant.

Existeixen eines per a afinar les puntes i acabar de treure la contaminació superficial fent servir el mateix STM. Es poden aplicar durant temps molt curts (1 ms) voltatges més alts (< 3V) que els que es fan servir per visualitzar les mostres, això té com efecte de literalment fer explotar la capa d'impureses que la punta té a la seva superfície. Es poden combinar aquests canvis bruscs de voltatges amb un apropament controlat de la punta a la mostra resultant en un afinament de la punta i una característica I(V) totalment metàl·lica.

4.4 Conclusions sobre els tractaments de superfície de les puntes

Es fa un recull dels valors òptims pel tractament de les superfícies de les puntes a la taula 4.4.1.

UNITAT CONTROLADA	VALORS
PRESSIÓ INICIAL DEL SISTEMA	$< 10^{-10}$ mbar (aprox)
PRESSIÓ D'ARGÓ	1×10^{-4} mbar
CORRENT	10-11 μ A
ENERGIA	500 eV
Angle d'incidència	30°
Temps d'exposició al feix d'ions d'argó	10 min

Figura 4.4.1. Condicions òptimes pel bombardeig iònic de puntes per a microscopi d'efecte túnel (STM)

Estudis d'altres autors [11,15] parlen de l'efectivitat d'un tractament de recuit posterior al bombardeig iònic per la recristalització de la superfície de la punta, en canvi, com s'ha pogut demostrar en aquest treball, el sistema utilitzat pel tractament de recuit no garanteix que aquest sigui reproduïble i per tant, en vistes dels bons resultats aconseguits amb el tractament *in situ* de bombardeig iònic, es considera que és un mètode suficient per obtenir una superfície de la punta neta d'impureses i òxid, d'una manera controlable i reproduïble.

5 Validació de les puntes pel microscopi d'efecte túnel

5.1 Introducció

Amb l'objectiu de validar el protocol experimental de preparació de les puntes de tungstè es fa servir un monocristall de Au (110), el qual posseeix una estructura coneguda.

Amb l'adquisició de imatges STM de la superfície d'or, es demostrarà que el procés electroquímic d'obtenció de puntes, així com el tractament de neteja superficial posterior, són adequats per a aconseguir puntes estables per l'anàlisi i caracterització de superfícies conductores.

5.2 Característiques de l'or

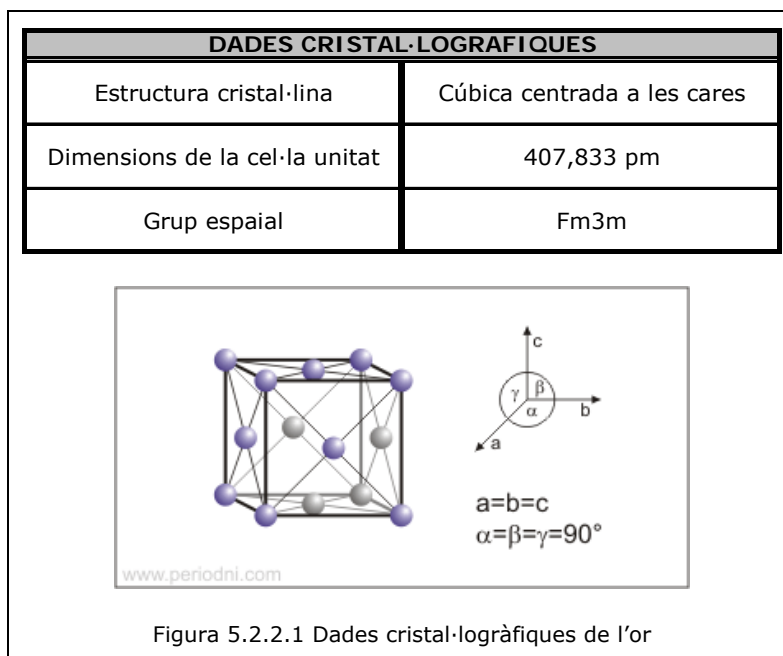
5.2.1 Propietats físiques

L'or és el més mal·leable i dúctil de tots els metalls, és un bon conductor tèrmic i elèctric. L'aire i la majoria dels agents químics no l'afecten només es dissol en aigua regia. Els compostos més comuns de l'or són el clorur d'or (AuCl_3) i l'àcid cloroàuric (HAuCl_4).

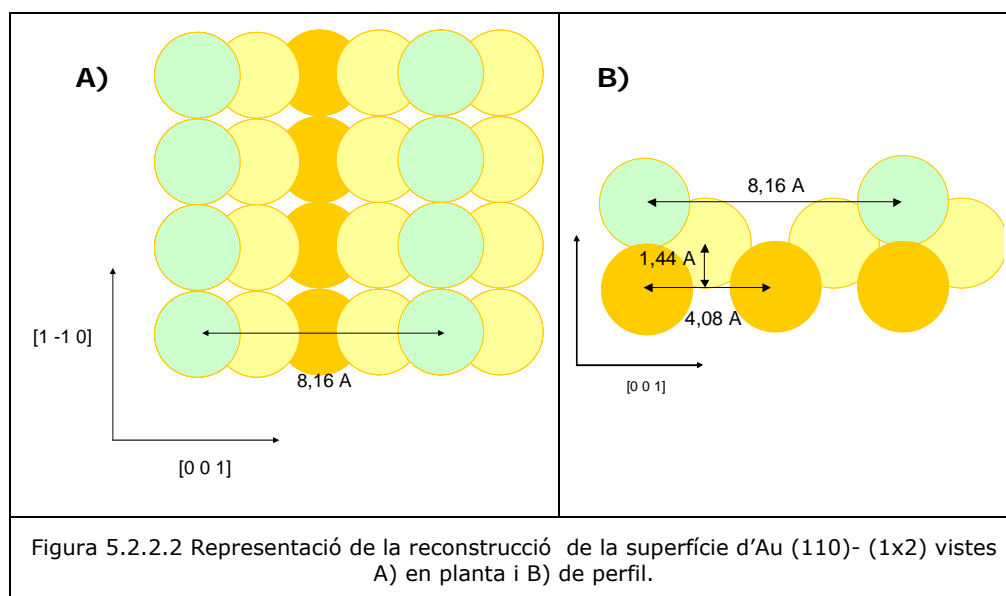
A més a més, l'or és un metall molt dens, amb un alt punt de fusió (1337.33 K) i una gran afinitat electrònica. Els seus estats d'oxidació més comuns són +1 i +3. També es pot trobar en l'estat d'oxidació +2, així com altres estats superiors, però molt menys freqüentment. Es considera un metall noble per la seva estabilitat química.

5.2.2 Estructura cristal·lina

Els paràmetres cristal·logràfics de l'or són $a=b=c=407.83$ pm amb una estructura cristal·lina centrada a les cares (CCC) com es veu a la figura 5.2.2.1.



Les cares (110) d'alguns metalls amb estructura cristal·lina CCC presenten una reconstrucció de superfície en files mancants ("missing row") com és el cas de l'Au(110). Aquesta reconstrucció (1x2) visible a la figura 5.2.2.2. implica la pèrdua d'una fila d'àtoms de cada dos [22,23,24].



5.3 Preparació de la mostra d'Au (110)

Tot i que l'or es un metall inert, es requereix un tractament en UHV per tal d'eliminar les impureses adsorbides (H_2O , CH_4 , CO , CO_2 ..) a la seva superfície i formar la reconstrucció (1x2) corresponent a la estructura de més baixa energia. El tractament consisteix en un bombardeig iònic seguit d'un recuit.

5.3.1 Bombardeig iònic

L'objectiu del bombardeig iònic és, al igual que en el cas de les puntes, arrancar els contaminants de la superfície que puguin limitar la mobilitat dels àtoms i l'extensió de les terrasses.

Les condicions a les quals es realitza el bombardeig iònic de la mostra estan indicades a la figura 5.3.1.1.

UNITAT CONTROLADA	VALORS
PRESSIÓ INICIAL DEL SISTEMA	$< 10^{-10}$ mbar (aprox)
PRESSIÓ D'ARGÓ	1×10^{-4} mbar
CORRENT	10-11 μ A
ENERGIA	500 eV
Angle d'incidència	30°
Temps d'exposició al feix d'ions d'argó	30 min

Figura 5.3.1.1. Condicions òptimes pel bombardeig iònic de la mostra d'or a analitzar

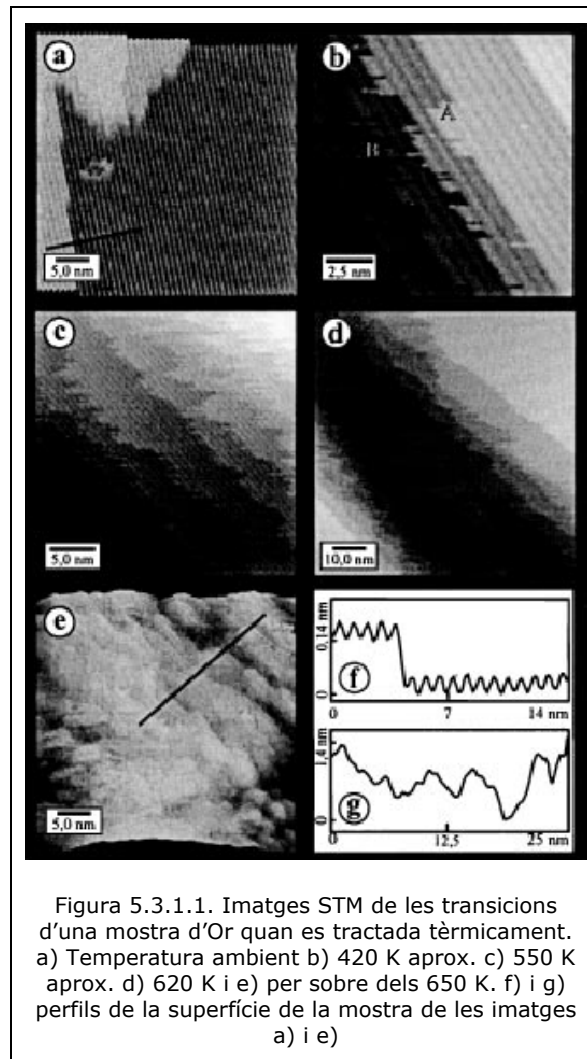
5.3.2 Tractament tèrmic (recuit)

L'objectiu del tractament tèrmic és la recristal·lització de la superfície que queda rugosa després del bombardeig i donar mobilitat als àtoms superficials per a formar la (1x2).

1. Mecanisme

A 650 K, la superfície de l'or pateix una transició rugosa o de deconstrucció, on els àtoms tenen una alta mobilitat i a la qual la superfície es queda totalment desordenada. A la figura 5.3.2.1. es mostren imatges STM de les diferents transicions que pateix una mostra d'Au(110) durant el tractament tèrmic.

A la imatge 5.3.2.1 (a) es mostra la superfície d'un monocristall d'Au(110) a temperatura ambient on es veu la reconstrucció (1x2) característica. A mida que es va augmentant la temperatura de la mostra, la mobilitat dels àtoms s'incrementa donant lloc a un desordre local als límits de les terrasses, com es pot observar a les imatges des de la (b) a la (d) fins arribar a un desordre global de tota la superfície que es mostra a la imatge (e). A la imatge (f) es mostra un perfil de la superfície amb la reconstrucció (1x2) a temperatura ambient, on queden paleses les distàncies interatòmiques i l'ordre de la seva estructura, en canvi a la imatge (g) es mostra el perfil de la superfície per sobre de la temperatura de transició rugosa on s'observa la falta d'ordenació [23].



2. Protocol experimental

A la figura 5.3.2.2. es mostren els paràmetres de recuit de la mostra:

PARÀMETRE	VALORS
Pressió UHV	5×10^{-9} mbar
Temps de recuit	10 min
Temperatura	723 K

Figura 5.3.2.2. Condicions òptimes pel recuit de la mostra d'Au(110).

La temperatura de la mostra es pot controlar amb un termoparell tipus K que dona un valor aproximat de la superfície, ja que no està col·locat a sobre però permet de fer el recuit d'una manera reproducible per posteriors tractaments. Una vegada que la mostra ha arribat a la temperatura de 723 K es manté durant 10 minuts i es comença un refredament lent especialment al voltant de la temperatura de transició fins a la temperatura ambient.

Per a aconseguir una superfície neta i sense defecte, s'han de repetir els cicles de bombardeig i recuit.

5.4 Obtenció i anàlisi de les imatges STM

A la figura 5.4.2. es mostren dues imatges de la superfície d'Au(110)-(1x2) obtingudes amb una punta preparada en una solució de KOH al 10 % i un voltatge de 6 V. (figura 5.4.1.) amb una longitud de $228,4 \pm 2,8 \mu\text{m}$ i un radi de curvatura de $312,5 \pm 4,8 \text{ nm}$.

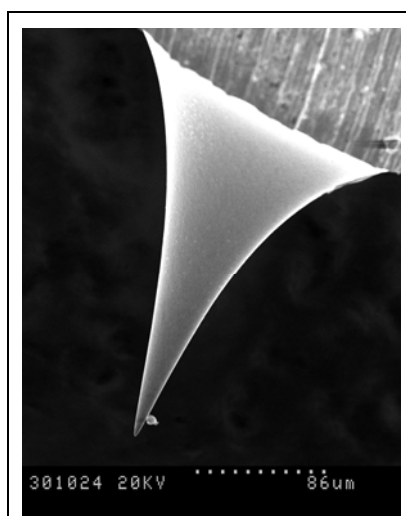


Figura 5.4.1. Imatge SEM de la punta seleccionada per l'obtenció d'imatges STM

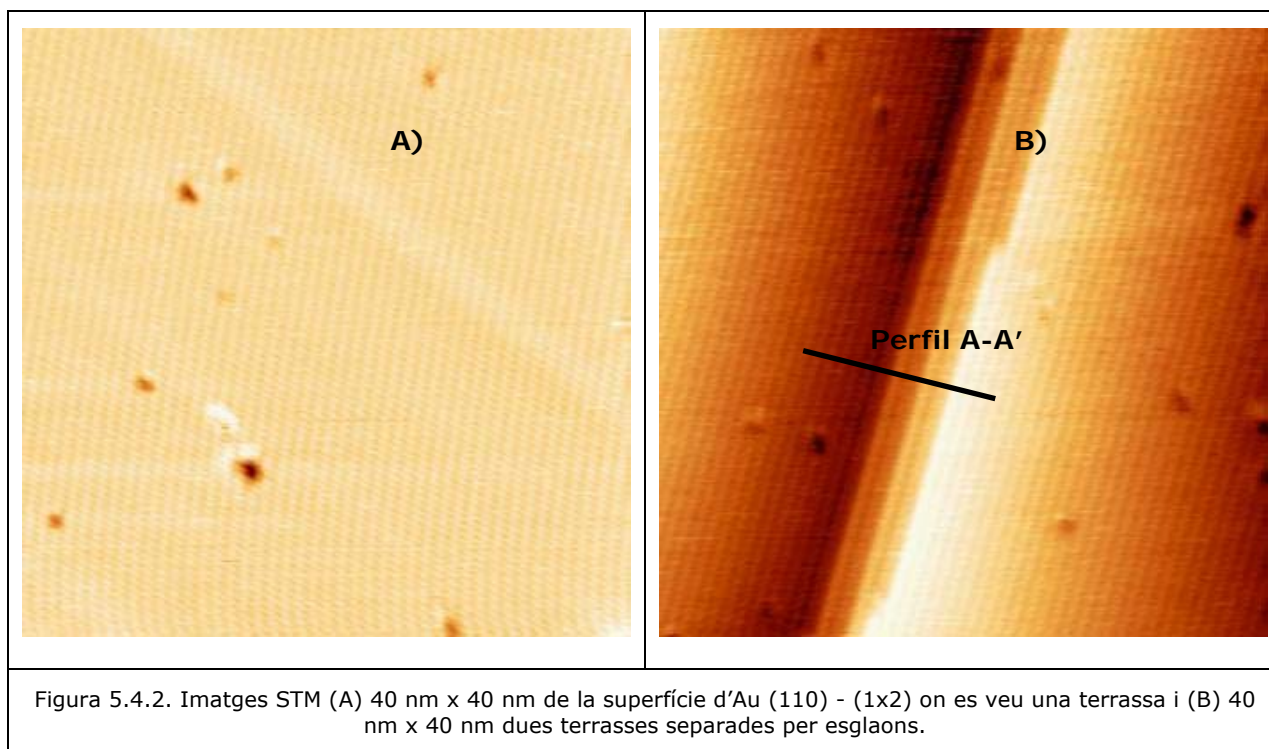
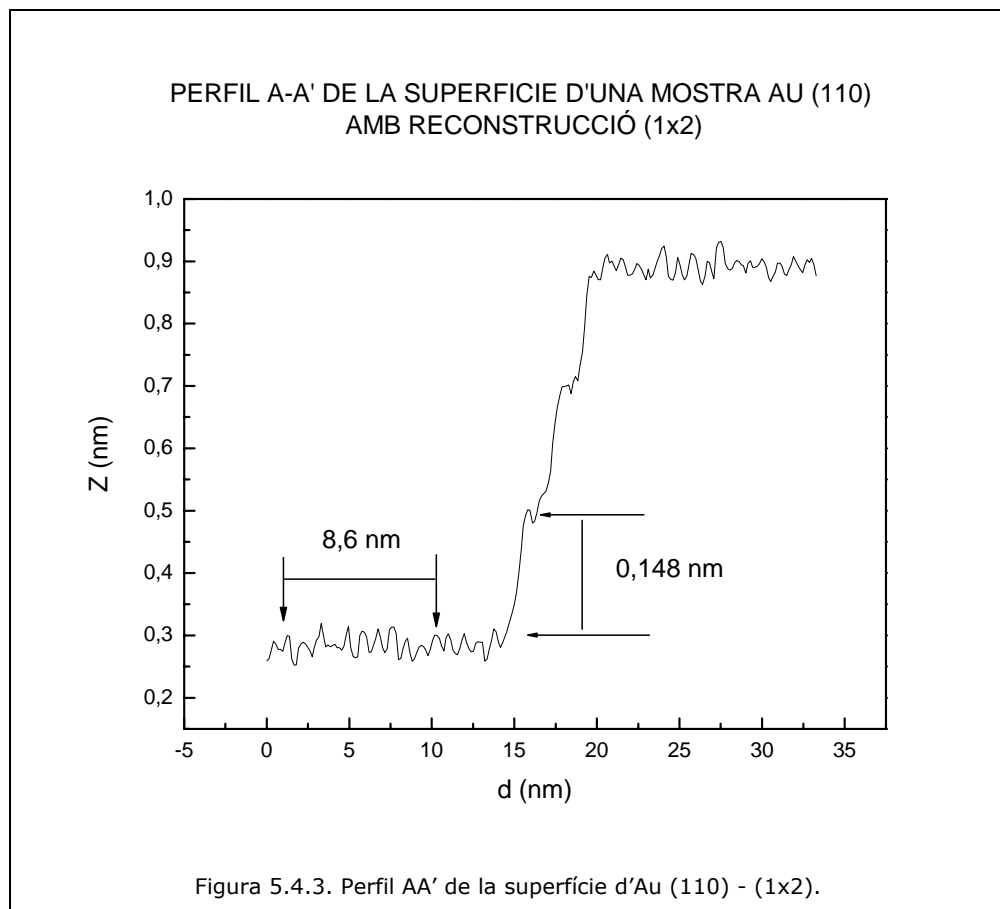
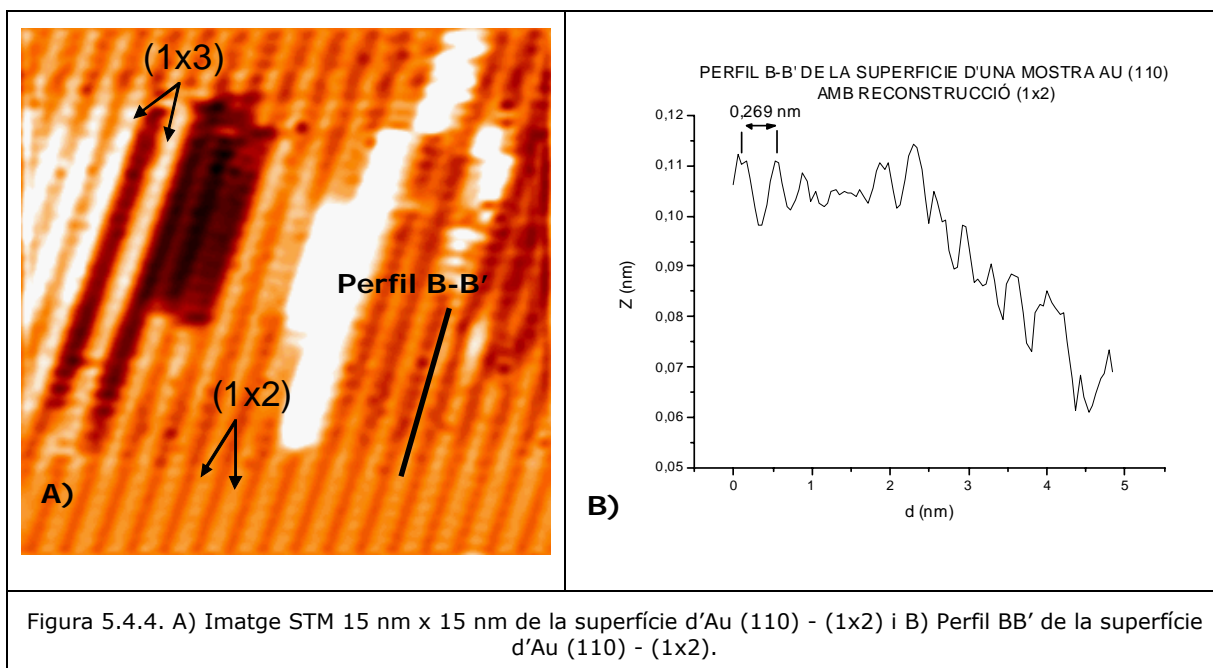


Figura 5.4.2. Imatges STM (A) 40 nm x 40 nm de la superfície d'au (110) - (1x2) on es veu una terrassa i (B) 40 nm x 40 nm dues terrasses separades per esglaons.

A la imatge STM de la figura 5.4.2. (A) es veu la reconstrucció (1x2) de la superfície en una terrassa. Es poden observar defectes i/o impureses que apareixen com amb forats o protuberàncies. La imatge 5.4.2. (B) mostra dues terrasses separades per tres esglaons de la mateixa superfície reconstruïda. S'observa clarament l'ordenació de les files d'àtoms, encara que es vegin defectes. A la figura 5.4.3. es representa un perfil de la superfície que correspon a la línia AA' en la imatge 5.4.2. (B) per tal d'extreure les distàncies interatòmiques i fer un calibratge dels piezoelèctrics (X, Y, Z) del microscopi.



El perfil de la superfície mostra la topografia i s'observa que la distància entre 10 files atòmiques en la direcció [001] de la reconstrucció és de 8,6 nm (que correspon a una distància de 860 pm en lloc dels 816 pm esperat entre dues files). Amb aquest perfil, es pot mesurar igualment l'alçada d'un esglaó (distància interplanar) que permet calibrar el piezoelèctric Z del microscopi, es troba una alçada de 148 pm en lloc de 144 pm. L'estimació del error de calibratge del piezo X es de 5.4% i del piezo Z es de 2.8%.



L'últim calibratge es pot assolir amb una imatge STM mostrant la resolució atòmica al llarg de les files denses (fig. 5.4.4.A). A la figura 5.4.4. B, es veu un perfil de la superfície on es pot determinar la distància interatòmica al llarg de la direcció [1 -1 0]. Es mesura una distància de 269 pm en lloc de 288 pm teòrics, que correspon a un error de 6.6%.

A més a més, la imatge 5.4.4.A mostra un defecte en la reconstrucció on es trenca l'alternança de (1x2) localment i apareix una (1x3). A prop d'aquest defecte, manquen àtoms que deixen un forat de dues files d'amplada i d'una capa monoatòmica de gruix. Es veuen també files parcials d'àtoms en posició d'adatoms. Les impureses residuals poden explicar aquest tipus de defectes i la qualitat de la superfície es podria millorar amb més cicles de bombardeig i recuit, i també amb un temps de recuit més llarg.

Els criteris que s'han fet servir per a escollir les puntes i el protocol experimental de preparació i de neteja queden validats per l'obtenció de imatges STM a resolució atòmica a temperatura ambient.

6 Conclusions

S'ha presentat un estudi sistemàtic sobre la preparació i caracterització de puntes de tungstè pel microscopi d'efecte túnel.

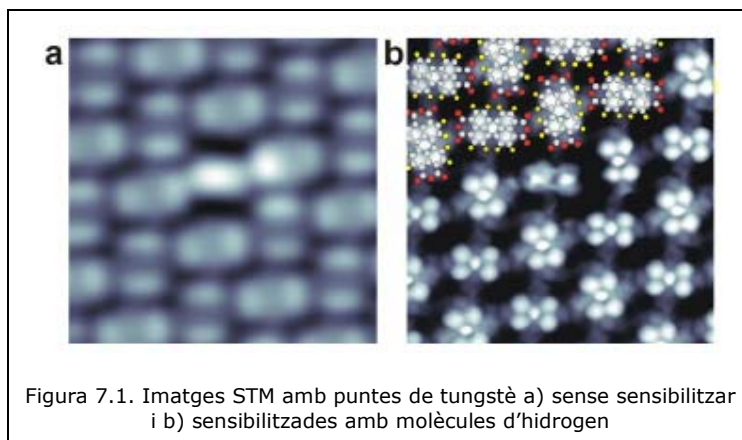
Per a obtenir les puntes, s'ha fet servir un procés electroquímic amb dos electròlits: l'hidròxid de sodi (NaOH) i el hidròxid de potassi (KOH). El estudi es va realitzar en funció de la concentració en pes de les solucions fent-la variar de 10 a 40% i del voltatge aplicat de 2 a 10 V. La velocitat de la reacció és superior quan es fa servir NaOH com electròlit. Per fer reproduïble les temps de reacció, cal homogeneïtzar les solucions entre dues preparacions, per que la presència dels ions tungstat augmenta la conductivitat.

L'estudi per microscòpia electrònica de rastreig de la simetria, la longitud, el radi de curvatura i del factor de forma de les puntes ha permès determinar el rang de concentracions idoni per a cadascú dels electròlits, així com el rang de voltatges. S'observen longituds de puntes de 200 a 900 μm amb el NaOH, mentre que la distribució de longituds és més estreta, de 200 a 700 μm , quan es fa servir una solució de KOH. A més a més, la concentració de l'electròlit i el voltatge (dins del interval de 4 a 8 V) no influeixen tant els resultats quan s'utilitza aquesta última. En canvi, la longitud de la punta augmenta amb la concentració de la solució de NaOH. S'ha mesurat una longitud de l'ordre de 300 μm per voltatges de 3 a 8 V amb el NaOH. Com el radi de curvatura és uns dels criteris fonamentals per a aconseguir la

resolució atòmica per STM, es va prestar una atenció especial als paràmetres que influeixen aquesta dimensió. Les puntes amb el radi de curvatura menor s'obtenen per una concentració de 10 % de NaOH i un voltatge comprés entre 3 i 7 V i per concentracions de 10 i 20 % i un voltatge entre 4 i 8 V en el cas d'una solució de KOH. La espectroscòpia túnel (STS) demostra la presència d'una capa d'òxid a la superfície de la punta, que es pot eliminar per tractaments *in situ* de les puntes. S'ha determinat un temps òptim de bombardeig iònic de 10 minuts per aconseguir una punta neta d'impureses i d'òxid sense efecte d'arrodoniment de l'apèndix de la punta.

Finalment, les puntes obtingudes es van fer servir al microscopi d'efecte túnel sobre una superfície d'Au(110) reconstruïda (1x2). Les imatges STM permeten mesurar les distàncies interatòmiques de la cel·la cristal·lina. Tot i que per l'obtenció d'aquestes imatges STM, es va fer servir una punta preparada amb una solució de KOH al 10 % i un voltatge de 6 V, els resultats obtinguts són extrapolables a qualsevol de les puntes que compleixen els criteris establerts.

Últimament, es va demostrar que la resolució de les imatges STM d'una certa classe de molècules orgàniques es pot millorar de manera espectacular amb la utilització de molècules petites (H_2 , deuteri, O_2 , CO, Cl_2 , ..) enganxades a l'apèndix de la punta [25,26,27]. En la figura 7.1, es mostra dues imatges STM de molècules de 3,4,9,10-perylen-tetracarboxilic-dianhidryde (PTCDA) dipositades sobre una superfície de Ag(111). La figura 7.1a mostra una imatge STM convencional en mode de corrent constant i la figura 7.1b es una imatge dI/dV a alçada constant de la mateixa zona mostrada en la (a), adquirida amb la punta coberta de molècules d'hidrogen. Els electrons túnel transiten per els estats electrònics discrets de les molècules d'hidrogen i s'estableix una ressonància entre les orbitals moleculars de les molècules orgàniques dipositades i els nivells electrònics de l'hidrogen.





La limitació d'aquest mètode es que només funciona a baixa temperatura, ja que es necessita condensar les molècules d'hidrogen sobre la punta. Tanmateix, es podria intentar extrapolar aquest mètode a temperatura ambient condensant molècules mes grans a la superfície de les puntes com per exemple un fulleren, el C60.

7 Referències bibliogràfiques

- [1] Roland Wiesendanger "Scanning Tunneling Microscopy. Methods and Applications". Ed. Cambridge University press (1998)
- [2] Laurent Libiouille. "Mise au point d'un microscope à effet tunnel. Application à l'étude du mécanisme de nanoécriture sur surfaces métalliques". Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix (1995)
- [3] R.J. Behm; N. Garcia and H. Rohrer "Scanning Tunneling Microscopy and Related methods" (1989)
- [4] R. Hobara, S. Yoshimoto i S. Hasegawa "Dinamic electrochemical-etching technique for tungsten tips suitable for multitip scanning tunneling microscopes" *Suf. Sci. Nanotech.* Vol. 5 (2007) 94-98
- [5] J.P.Song, N.H.Pryds, K.Glejbol, K.A. Morch, A.R. Tholen i L.N. Christensen "A development in the preparation of sharp scanning tunneling microscopy tips" *Rev. Sci. Instrume.* (4) (1993) 900-903
- [6] E. Anguiano, A.I. Oliva i M. Aguilar. "Estudio de las condiciones óptimas para la preparación electroquímica de puntas de tungsteno para el microscopio de efecto túnel". *Anales de física* 92 (1996).
- [7] P.J. Bryant, H.S. Kim, Y.C. Zheng i R. Yang "Technique for sharpening scanning tunneling microscope tips" *Rev. Sci. Instrum.*, 58, 1115-1116 (1987)

- [8] P.K. Hansma i J. Tersoff "Scanning Tunneling Microscopy" J. Appl. Phys., 61, R1-R23. (1987)
- [9] H. Neddermeyer "Atomic resolution analysis with scanning tunneling microscopy" Trends in analytical chemistry, 8, 230-235 (1989)
- [10] G.W. Stupian i M.S. Leung "A scanning tunneling microscope based on a motorized micrometer" Rev. Sci. Instrum., 60, 181-185 (1989)
- [11] Anne Sophie Lucier. "Preparation and Characterization of tungsten tips suitable for molecular electronics studies" A thesis to McGill University Canada. (2004)
- [12] Enrique Otero Huerta. "Corrosión y degradación de materiales" Ed. Sintesis (2001)
- [13] Frank Walsh. "Un primer curso de ingeniería electroquímica" Ed. Club Universitario (2000)
- [14] R.S. Lillard, G.S. Kanner, D.P. Butt "The Nature of Oxide Films on Tungsten in Acidic and Alkaline Solutions". Materials Corrosion and Environmental Effects Laboratory. (2002)
- [15] I. Ekvall, E. Wahlstrom, D. Claesson, H. Olin i E. Olsson "Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM" Meas. Sci. Technol. 10 (1999) 11-18.
- [16] R.Kazinczi, E. Szocs, E. Kálman i P. Nagy "Novel methods for preparing EC STM Tips" Appl. Phys. A 66, S535-S538 (1998)
- [17] J.Casey i R.E. Bergeron "The electrolytic polishing of amphoteric metals" Canadian Journal of chemistry. Vol. 31
- [18] R. Escudero "Efecto túnel en superconductores. Tècnica espectroscòpica" Revista investigación y ciencia (2007)
- [19] Bruno Grandidier. "Contribution a l'étude de faces clivees (110) de semi-conducteurs III-V par spectroscope STM en UHV: Application au dopage planaire de silicium dans GaAs". Université des sciences et techniques de Lille Flandres-Artois. (1997)
- [20] Manual de funcionamiento "Canon a ions modele CI 10". Société française d'ultra-vidé RIBER. Brochure n°9.037. (1973)
- [21] William D. Callister, Jr. "Ciencia e Ingeniería de los materiales" Ed. Reverte (1995)

- [22] M.J. Rost, S.B. Van Albada i J.W.M. Frenken. "Thermally activated domain boundary formation on a missing row reconstructed surface: Au (110)". Surface science 547 (2003) 71-84. Elsevier. (2003)
- [23] M. Sturmat, R. Koch i K.H. Rieder "Real Space Investigation of the Roughening and Deconstruction Transitions of Au (110)". Physical Review Letters. Volume 77, Number 25 (16 December 1996).
- [24] R. Koch i M. Sturmat "High-Temperature STM of the phase transitions of Au(110) and Pt (110)" Surface Science 402-404 (1998)
- [25] L. Bartels, G. Meyer i K.H. Rieder "Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with Scanning Tunneling Microscope Tip". Physical Review Letters. Volume 79, number 4 (1997)
- [26] R. Temirov, S.Soubatch, O. Neucheva, A.C. Lassis i F.S. Tautz "A novel method achieving ultra-high geometrical resolution in scanning tunnelling microscopy". New journal of physics 10(2008) 053012
- [27] L. Bartels, G. Meyer i K.H. Rieder "Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu (111) Physical Review Letters. Volume 79, number 4 (1998)

Agraïments

Aquest treball va dedicat a Veronique, per la seva dedicació, comprensió, esforç i perquè sense ella tot això no hagués estat possible. També, com no, dedicat a Ruth, pel seu recolzament incondicional. No em vull oblidar de la meva família i de tots els que d'alguna manera han col·laborat.

Moltes gràcies a tots!



Xavier QUERO MARÍN

Alumne d'Enginyeria de Materials

Data: 22/06/2010

Resum del projecte

Es presenten els resultats experimentals obtinguts durant l'estudi sistemàtic realitzat de la preparació electroquímica de puntes de tungstè per al Microscopi d'Efecte Túnel (STM), fent servir dos electròlits: KOH i NaOH. L'estudi sobre la morfologia, longitud de la punta i radi de curvatura de la punta en funció del voltatge aplicat i les concentracions de l'electròlit es descriu al capítol 3. La caracterització de les puntes es va dur a terme, per una part, mitjançant un microscòpic electrònic de rastreig (SEM) i per l'altre banda, amb el ús de les puntes obtingudes al STM.

En resum, els resultats mostren que ambdós electròlits permeten obtenir puntes que es poden fer servir amb èxit per l'obtenció d'imatges amb l'STM. Les millors puntes són aquelles que s'obtenen dins de rangs de concentracions d'electròlit baixes, entre valor de 10 a 15% en pes pel NaOH i entre 10 i 20% pel KOH i rangs de voltatge entre 3 a 7 V pel NaOH i 4 a 8 V pel KOH. S'observa que es requereixen temps d'atac electroquímic menors fent servir com a electròlit NaOH.

S'estudia, en el capítol 4, el tractament que requereix la punta per tal d'eliminar les impureses de la seva superfície. Es realitzen diferents proves amb tres mètodes de neteja: (1) tractament químic, (2) bombardeig iònic i (3) tractament tèrmic de recuit.

En el capítol 5 del projecte s'analitzen les imatges d'una mostra d'or, Au(110), d'estructura coneguda, amb el microscopi d'efecte túnel (STM) del laboratori fent servir les puntes obtingudes sota les condicions considerades òptimes. El resultat confirma el bon comportament de les puntes obtingudes sota les condicions descrites en els capítols anteriors i establert una pauta a seguir per obtenir puntes d'una manera senzilla i reproducible.

Project Summary

The experimental results obtained during the systematic study of tungsten tips electrochemical preparation for a Scanning Tunneling Microscope (STM) using two electrolytes: KOH and NaOH are presented Tunnel (STM). In chapter 3, the study of the morphology, length and curvature radius of the tips carried out as a function of the applied voltage and the electrolyte concentrations is described. The characterization of the tips was performed, on one hand, by scanning electronic microscopy (SEM) and on the other hand, through the use of the obtained tips in the STM.

In summary, the results show that both electrolytes permit to obtain tips that can be used successfully to obtain good STM images. The best tips are those that were prepared in a range of concentrations in weight between 10 and 15%, 10 and 20% and from 3 to 7 V, 4 to 8 V for NaOH and KOH, respectively. It is observed that the etching times are lower when using NaOH as electrolyte.

The treatments required by the W tip in order to eliminate the impurities from its surface are studied in chapter 4. Different tests were carried out using three cleaning methods: (1) chemical treatment, (2) ionic bombardment and (3) thermal annealing.

In the chapter 5, the STM images of Au(110)-(1x2), whose structure is known, using the tips obtained under the conditions considered as optimum are analyzed. The result confirms the good behaviour of the tips obtained under the determined conditions in the former chapters and establishes the paths to follow to obtain good STM tips in a simple and reproducible way.