



# PROJECTE FINAL DE CARRERA

---

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

Per XAVIER QUERO MARÍN

Enginyeria Superior en Materials

# PRESENTACIÓ

---

- Objectiu
- Introducció
- Preparació de puntes de tungstè
- Tractament superficial de les puntes
- Validació de les puntes pel STM
- Conclusió

# OBJECTIU

---

- Obtenció de puntes de tungstè pel STM
- Determinació de les condicions òptimes
- Obtenció d'imatges STM

# INTRODUCCIÓ

## MICROSCÒPIA D'EFECTE TÚNEL



### Aplicacions:

GERD BINNING i HEINRICH  
ROHRER laboratoris de recerca  
IBM Zurich (1981)

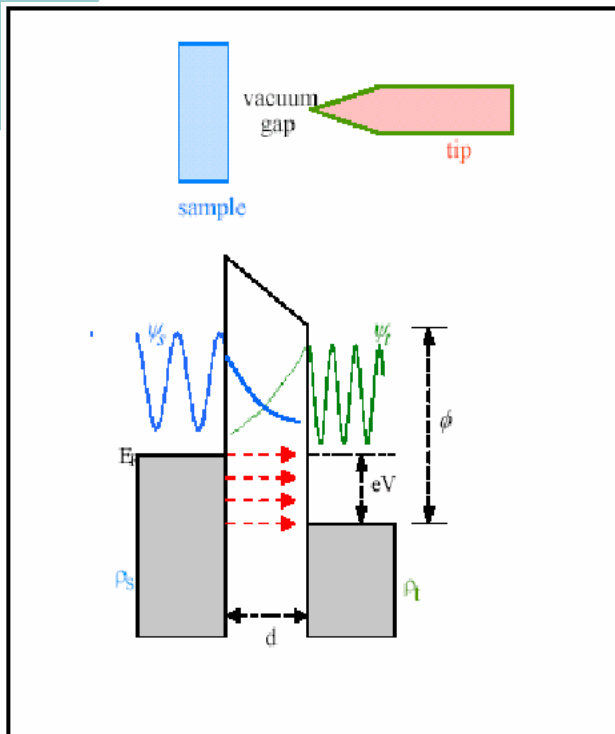
- Investigació i caracterització superfícies conductores
- Visualització de la topografia de superfícies a escala atòmica
- Realització de mesures espectroscòpiques

# INTRODUCCIÓ

## CONCEPTE

EFFECTE TÚNEL → Efecte quàntic que es dona a través d'un gap electrònic comprès entre dos conductors

STM → una PUNTA de metall i superfície d'un sòlid conductor



↓  
Distàncies < 1 nm

↓  
Solapament de les funcions d'ona  
dels electrons

↓  
CORRENT TÚNEL

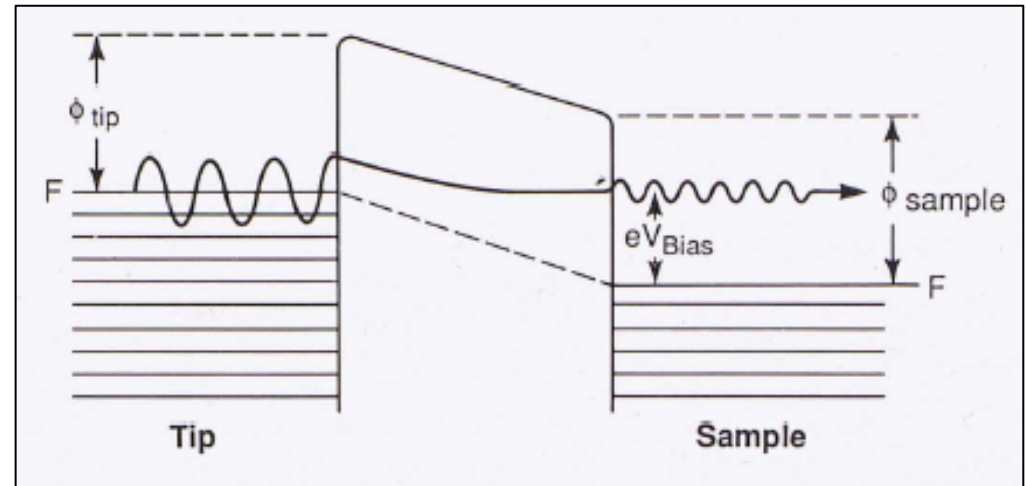
# INTRODUCCIÓ

## CONCEPTE

- Resolució de l'equació de Schrödinger al gap entre la PUNTA i la superfície del sòlid

$$I(V) \propto V \exp(-kd) \longrightarrow k = \frac{\sqrt{2m(\phi - E)}}{\hbar}$$

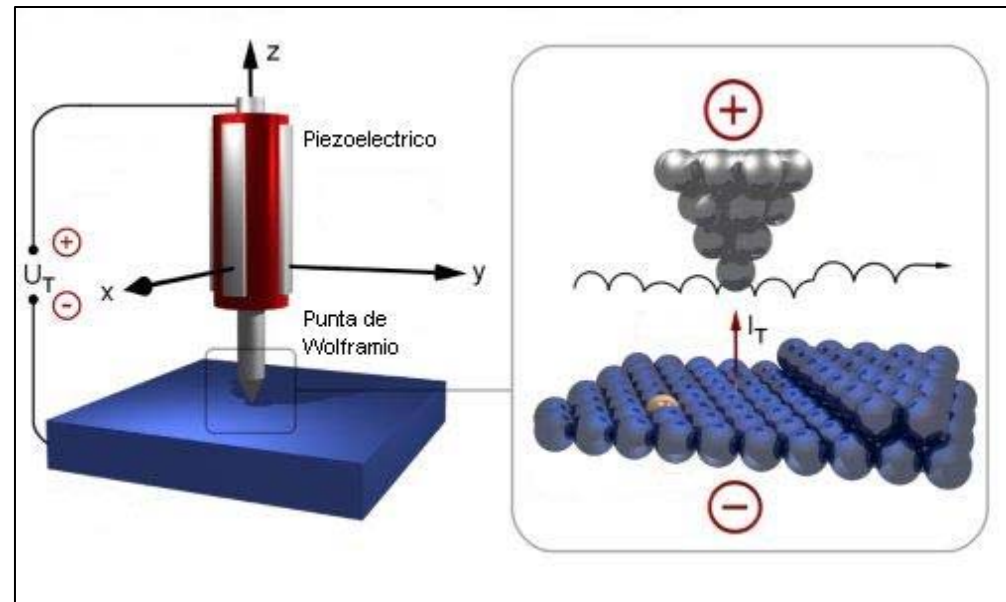
- El corrent túnel varia exponencialment amb la distància



# INTRODUCCIÓ

## FUNCIONAMENT DEL STM

- Aplicació diferencia de potencial (típicament  $< 3V$ )
- Corrent túnel constant  $\rightarrow$  enregistrament de les variacions d'alçada amb l'escaneig de la superfície del sòlid
- Representació de l'alçada (Z) vers la posició (X,Y)  $\rightarrow$  mapa densitat d'estats electrònics (imatge de la superfície)



# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

---

## MÈTODE:

Es vol un mètode que produeixi puntes afilades i d'alta simetria d'una manera relativament ràpida, reproduïble, controlable i senzilla

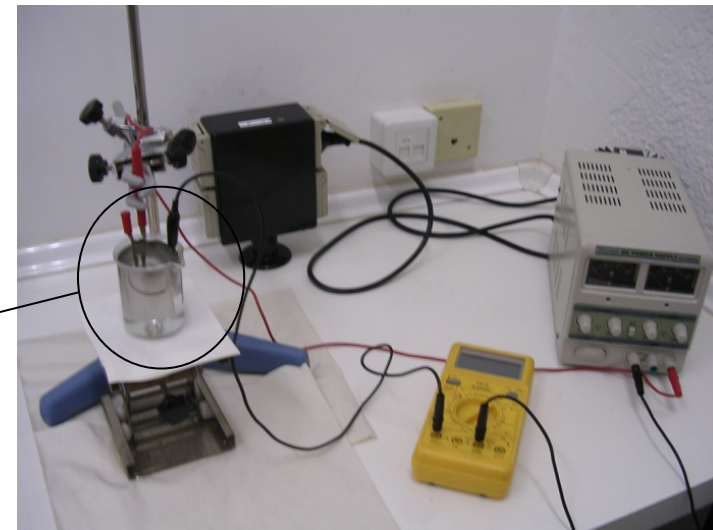
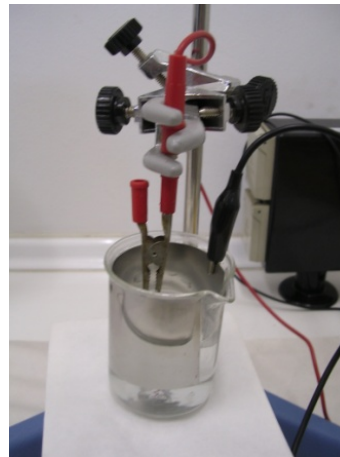
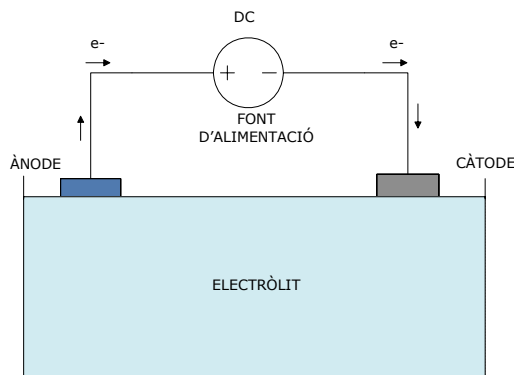
1. Mecànic
2. Per tall
3. Per evaporació
4. Electroquímic

PROCÈS ELECTROQUÍMIC



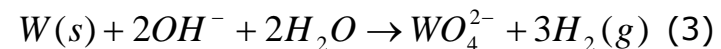
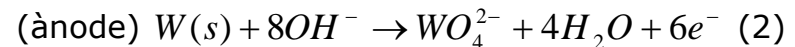
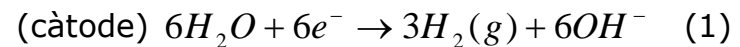
# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

- Formació cel·la electrolítica → Aplicació de corrent per aconseguir dissolució del fil de tungstè (ànode)
- Ànode → fil de tungstè
- Càtode → placa d'acer inoxidable
- Electròlit → NaOH o KOH

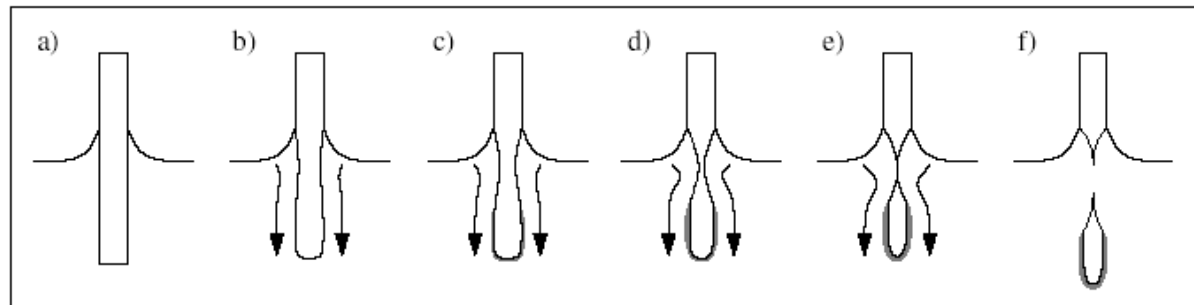


# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

- Mecanisme electroquímic es produeix en medi bàsic i ve governat per la reacció:



- L'atac es produeix a la interfície aire – electròlit  $\rightarrow$  aparició de menisc de solució al voltat del fil submergit:



# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

---

## PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

### VARIABLES

- ELECTRÒLIT (NaOH / KOH)
- CONCENTRACIÓ ELECTRÒLIT (10% a 40%)
- VOLTATGE APLICAT (2 a 10 V)

### PARAMETRES

- TEMPS DE REACCIÓ
  - FORMA I SIMETRIA
  - LONGITUD DE LA PUNTA,  $l$
  - RADI DE CURVATURA,  $r$
  - FACTOR DE FORMA,  $s$
- } SEM

# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

---

## CARACTERISTIQUES DE LES PUNTES A OBTENIR

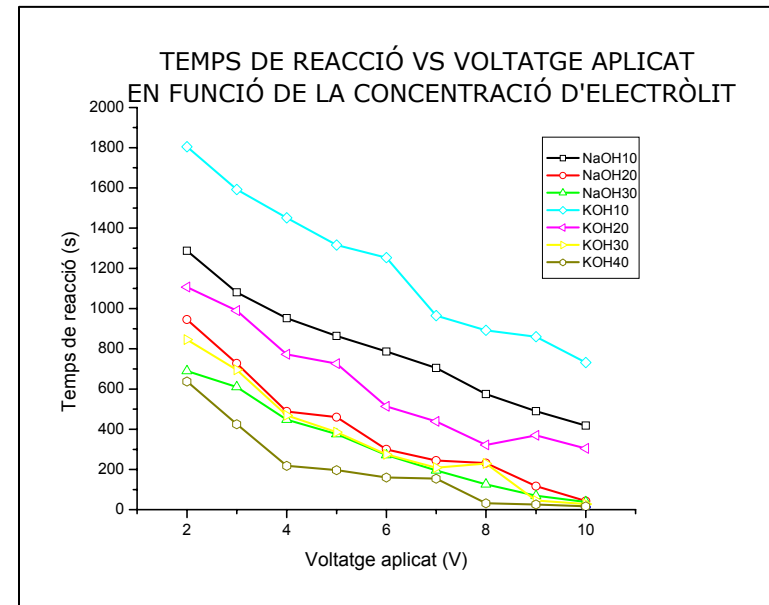
- **LONGITUD PUNTA “CURTA”** → **EVITAR VIBRACIONS MECÀNIQUES**
- **RADI DE CURVATURA “PETIT”** → **MILLOR RESOLUCIÓ**
- **“ALTA” SIMETRIA** → **EVITAR IMATGES DISTORSIONADES I FANTASMES**

# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

## TEMPS DE REACCIÓ

Temps de preparació menors:

1. Amb augment del voltatge
2. Amb augment de la concentració
3. Amb NaOH com a electròlit

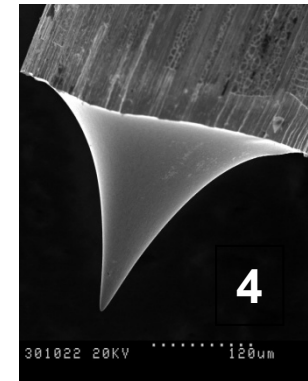
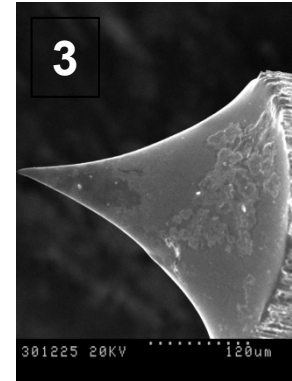
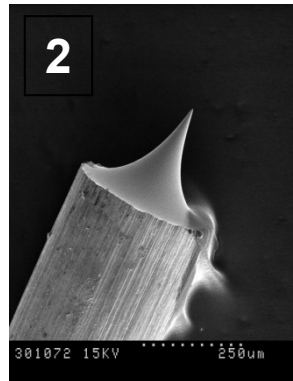
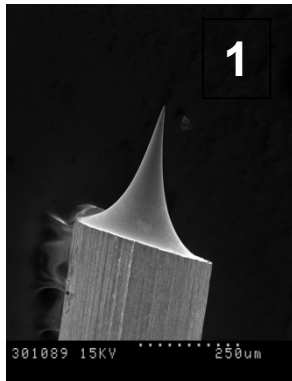


Electròlit NaOH 40 % → capa aïllant a voltatges < 10 V

# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

## FORMA i SIMETRIA

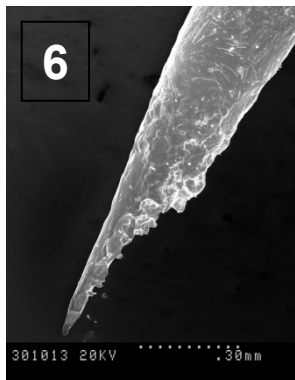
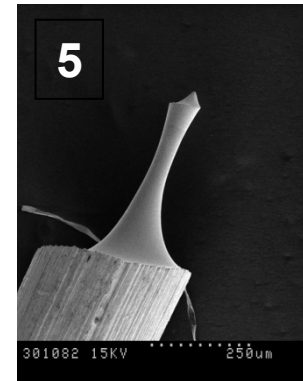
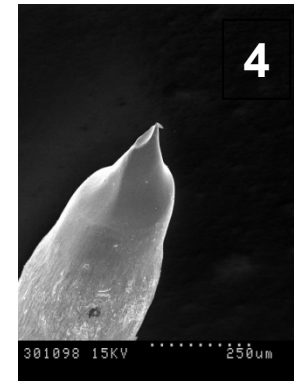
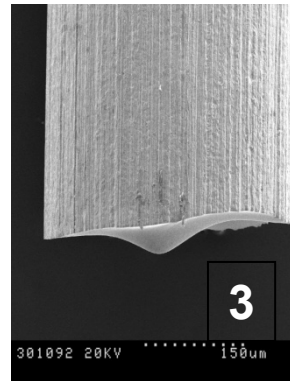
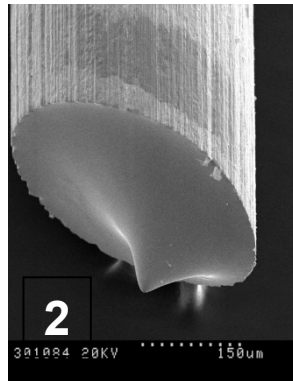
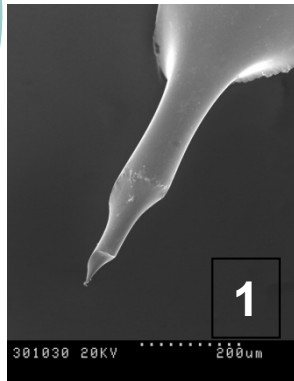
## “SIMETRIQUES”



1. Conc. 10 % de NaOH + 7 V (x120)
2. Conc. 20 % de KOH + 4 V (x120)
3. Conc. 15 % de NaOH + 5 V (x250)
4. Conc. 10 % de KOH + 5 V (x250)

# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

## FORMA i SIMETRIA



## “NO SIMETRIQUES”

1. Conc. 20 % de NaOH + 6 V (x150)
2. Conc. 40 % de KOH + 2 V (x200)
3. Conc. 30 % de KOH + 7 V (x200)
4. Conc. 30 % de NaOH + 4 V (x120)
5. Conc. 20 % de KOH + 9 V (x120)
6. Conc. 40 % de NaOH + 10 V (x100)

# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

---

## FORMA i SIMETRIA

- **CONCENTRACIÓ D'ELECTRÒLIT**

1. Solució de NaOH → 10 % a 15%

2. Solució de KOH → 10 % a 20%

- **VOLTATGE APLICAT**

1. Rang comprès entre 3 V i 8 V

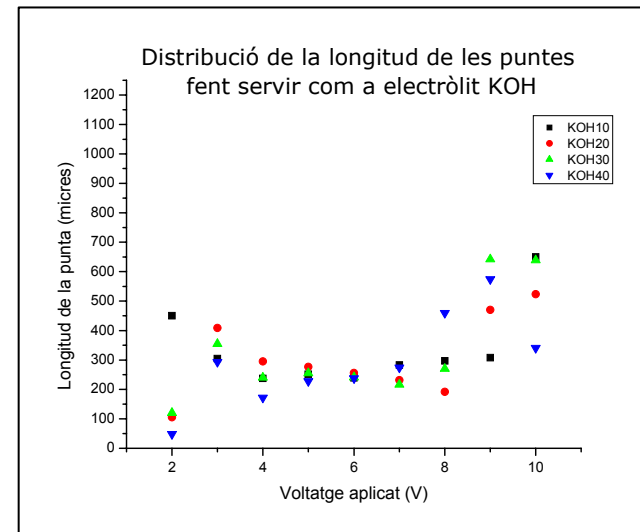
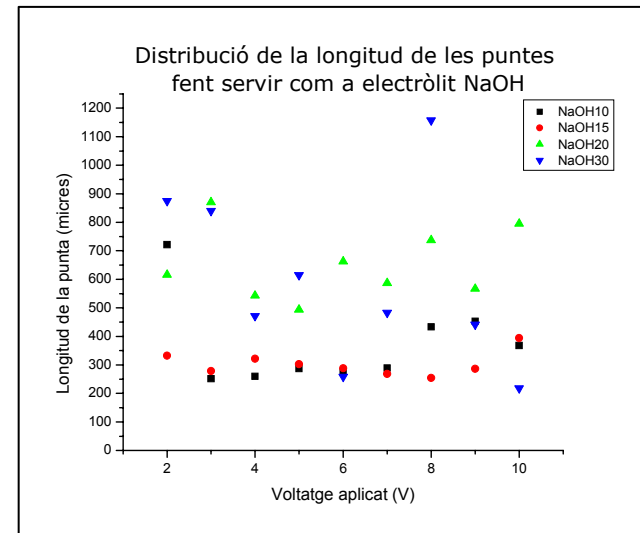


# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

## LONGITUD DE LA PUNTA

1. Rang de longitud més estret per puntes de KOH (200-700  $\mu\text{m}$ ) vers puntes de NaOH (200-900  $\mu\text{m}$ )
2. Longitud similar per puntes KOH independent del voltatge aplicat
3. Influència més marcada de la concentració amb puntes de NaOH

**LONGITUD PUNTA → ENTRE 200 i 300  $\mu\text{m}$**

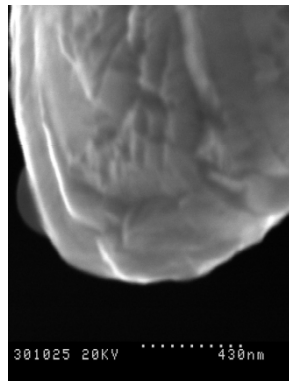


# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

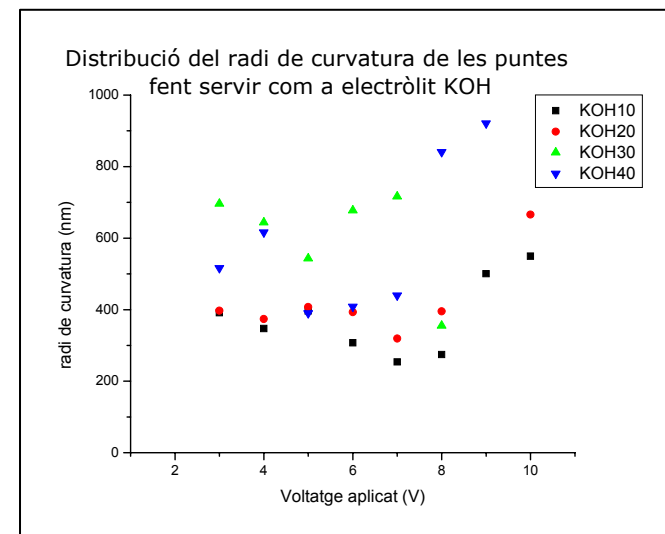
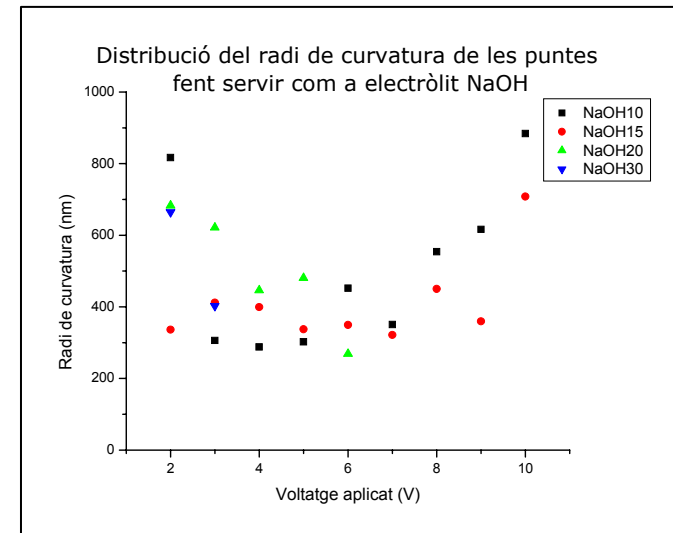
## RADI DE CURVATURA

1. Radis de curvatura en general  $\sim 300$  nm
2. Per puntes NaOH millors radis a voltatges entre 3 i 7 V
3. Per puntes KOH millors radis a voltatges entre 4 i 8 V

Punta  $\rightarrow$  Conc. 10 % KOH +  
6 V ( $307,5 \pm 6,2$  nm)



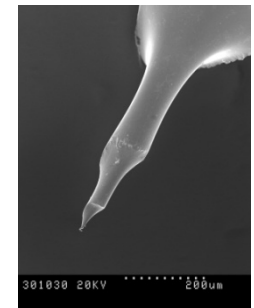
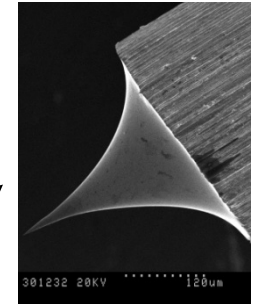
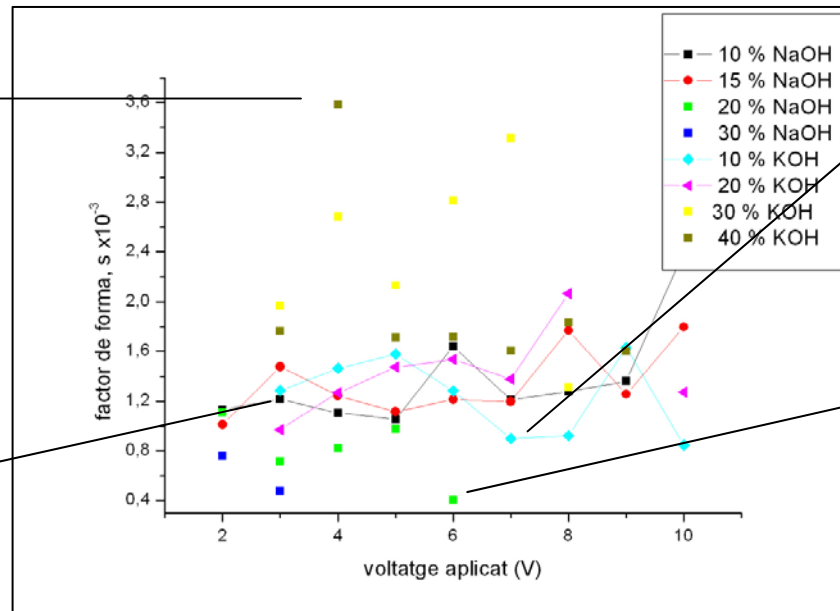
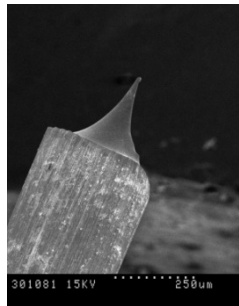
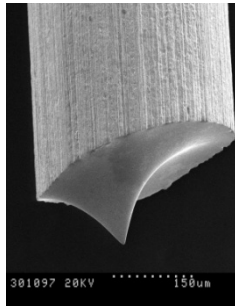
**RADIS CURVATURA < 400 nm**



# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

FACTOR DE FORMA

$$S = r / L$$



1. Valor quantitatiu de la forma de les puntes
2. Valoració positiva puntes amb S entre 0,9 i 1,5

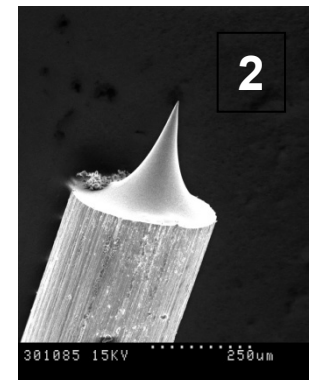
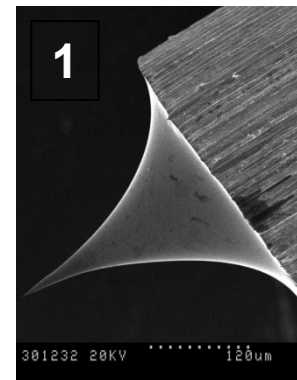
**FACTOR DE FORMA ~ 1,2**

# PREPARACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ

## CONCLUSIÓ

PARÀMETRES	VALORS ÒPTIMS
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)

1. Conc. 10 % de KOH + 7 V (x250)
2. Conc. 10 % de NaOH + 5 V (x120)



# TRACTAMENTS DE LA PUNTA

---

## **PRESÈNCIA DE CONTAMINANTS INHERENTS AL PROCÈS ELECTROQUÍMIC I EXPOSICIÓ POSTERIOR A L'ATMOSFERA**

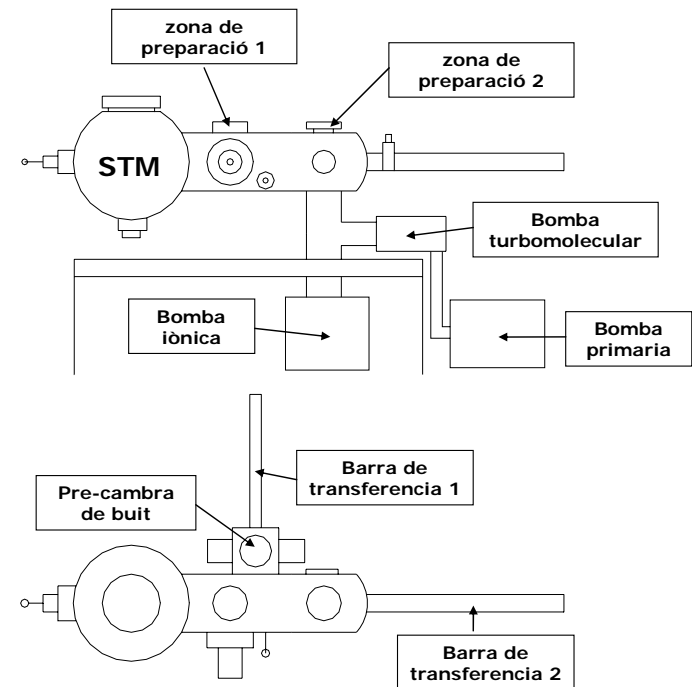
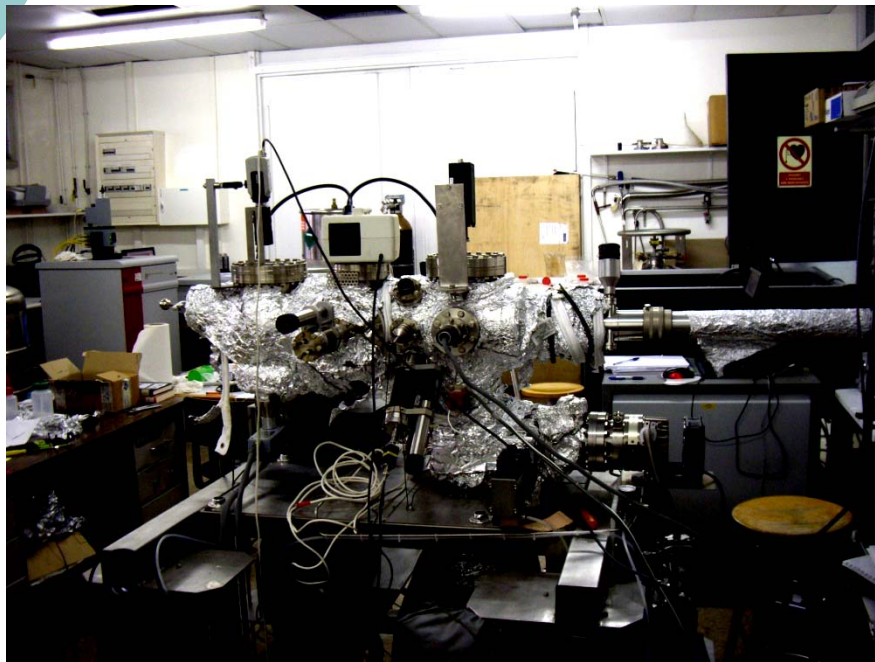
- TRACTAMENTS EX SITU
  - Tractament químic
- TRACTAMENTS IN SITU
  - Bombardeig iònic
  - Recuit



# TRACTAMENTS *IN SITU* DE LA PUNTA

## SISTEMA D'ULTRA ALT BUIT

ESQUEMA DEL SISTEMA D'ULTRA ALT BUIT DEL LABORATORI



# TRACTAMENTS *IN SITU* DE LA PUNTA

## BOMBARDEIG IÒNIC

### FOCALITZACIÓ FEIX D'IONS ARGÓ

- elimina capa d'òxid
- produeix rugositat

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

### EFICACIA DEL BOMBARDEIG

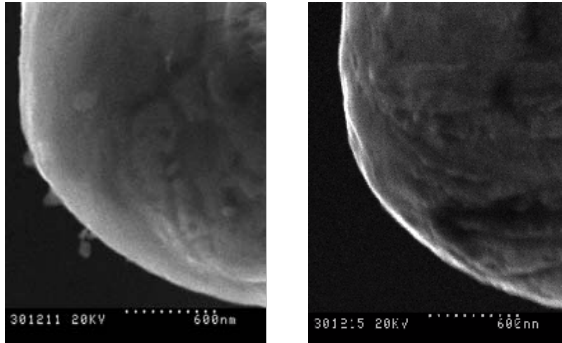
- Tipus de canó (Riber model CI-20)
- Geometria del dispositiu
- Distància mostra – canó
- Energia del feix
- Tipus de gas
- Pressió del gas
- TEMPS EXPOSICIÓ



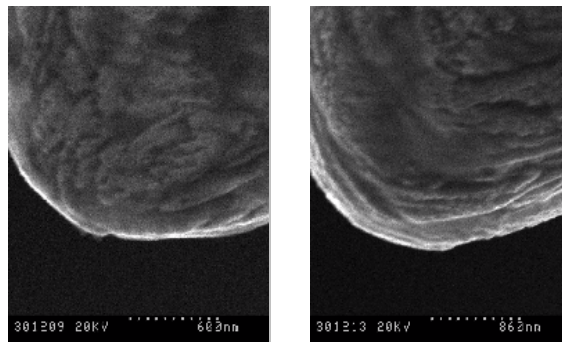
# TRACTAMENTS *IN SITU* DE LA PUNTA

## BOMBARDEIG IÒNIC

1

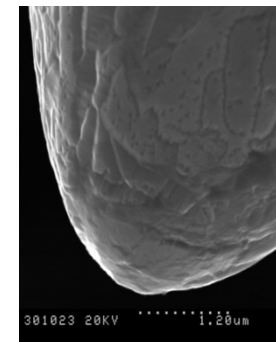
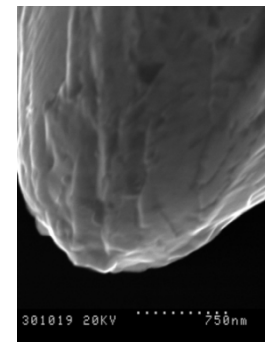


2



3

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



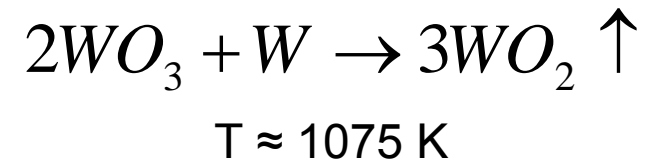
**TEMPS ÒPTIM ESTIMAT → 10 mín.**

# TRACTAMENTS *IN SITU* DE LA PUNTA

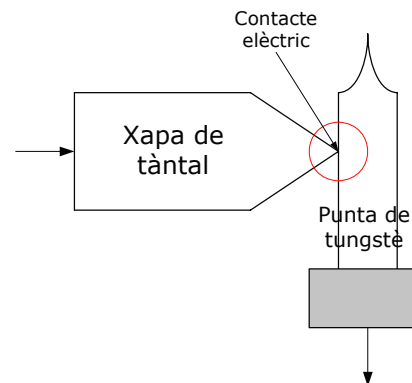
## RECUIT

### ESCALFAMENT CURT

- elimina capa d'òxid (sublimació)
- recristal·lització de la superfície



### Escalfament per corrent directa



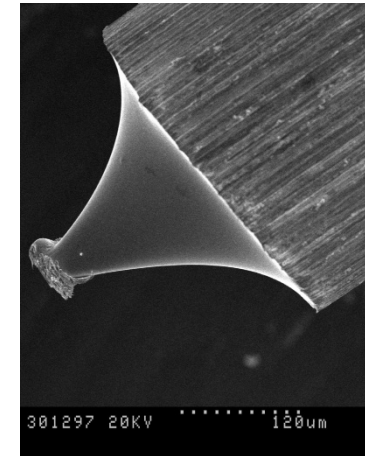
# TRACTAMENTS *IN SITU* DE LA PUNTA

---

## RECUIT

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL → RECUIT FLASH (10 s)

- Estudi → aplicació corrent (3, 4 i 5 A)
- Control de la temperatura → tonalitat quan s'escalfa (poc fiable)



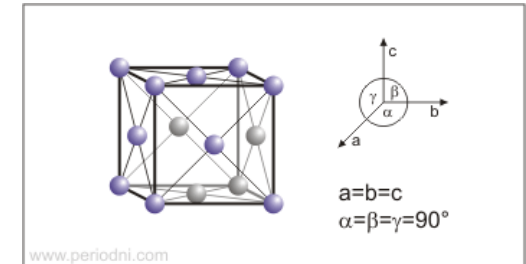
Fusió punta a 4 A → sistema poc reproduïble

# VALIDACIÓ DE LES PUNTES PEL STM

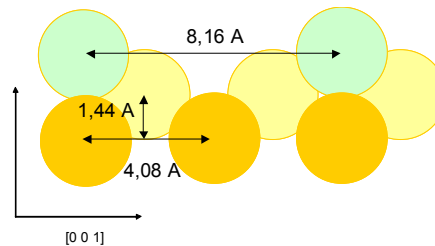
## MONOCRISTALL D'Au (110)

- Estructura cristal·lina centrada a les cares (CCC)
- Reconstrucció de la superfície (1x2) → falta una fila de cada dos

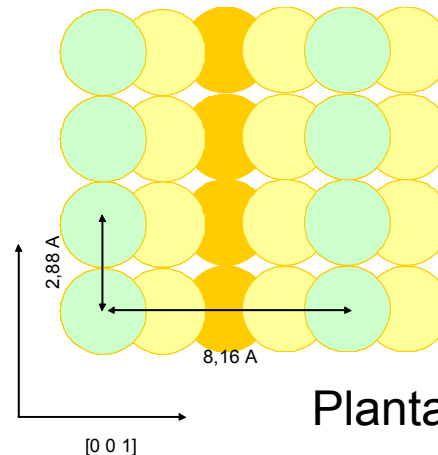
DADES CRISTAL·LOGRAFIQUES	
Estructura cristal·lina	Cúbica centrada a les cares
Dimensions de la cel·la unitat	4,08 Å
Grup espacial	Fm3m



Perfil



[1 -1 0]



Planta

# VALIDACIÓ DE LES PUNTES PEL STM

## TRACTAMENT SUPERFICIAL DE L'Au (110)

- BOMBARDEIG IÒNIC

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

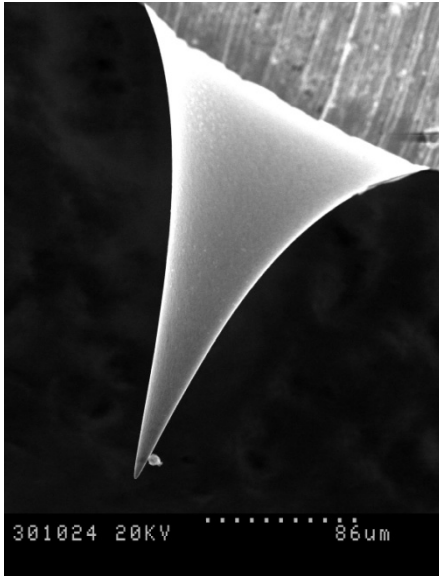
- RECUIT

PARÀMETRE	VALORS
Pressió UHV	$5 \times 10^{-9}$ mbar
Temps de tractament	10 min
Temperatura	723 K

# VALIDACIÓ DE LES PUNTES PEL STM

---

## PUNTA PROBADA



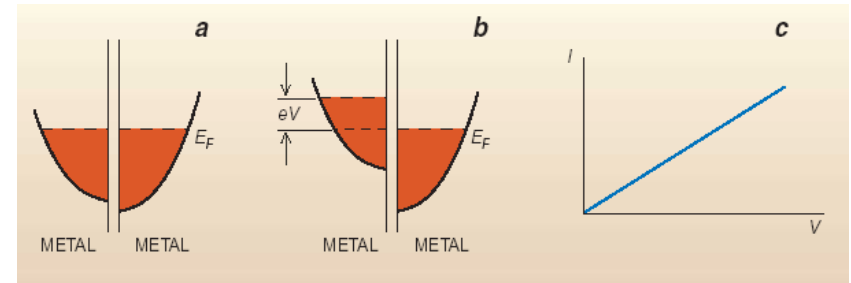
- Punta preparada en una solució de KOH al 10 % i voltatge 6 V
- Longitud de punta =  $228,4 \pm 2,8 \mu\text{m}$
- Radi de curvatura =  $312,5 \pm 4,8 \text{ nm}$

RESULTATS EXTRAPOLABLES PER ALTRES PUNTES PREPARADES A CONC. I VOLTATGES DINS DEL RANG ESTABLERT

# VALIDACIÓ DE LES PUNTES PEL STM

## Característica espectroscòpia entre dos metalls

- Nivells de Fermi alineats  $\rightarrow 0$  V
- Nivells de Fermi no alineats  $\rightarrow eV$
- Característica lineal que representa el continu de la densitat d'estats electrònics dels dos metalls



## Anàlisi superfície STS

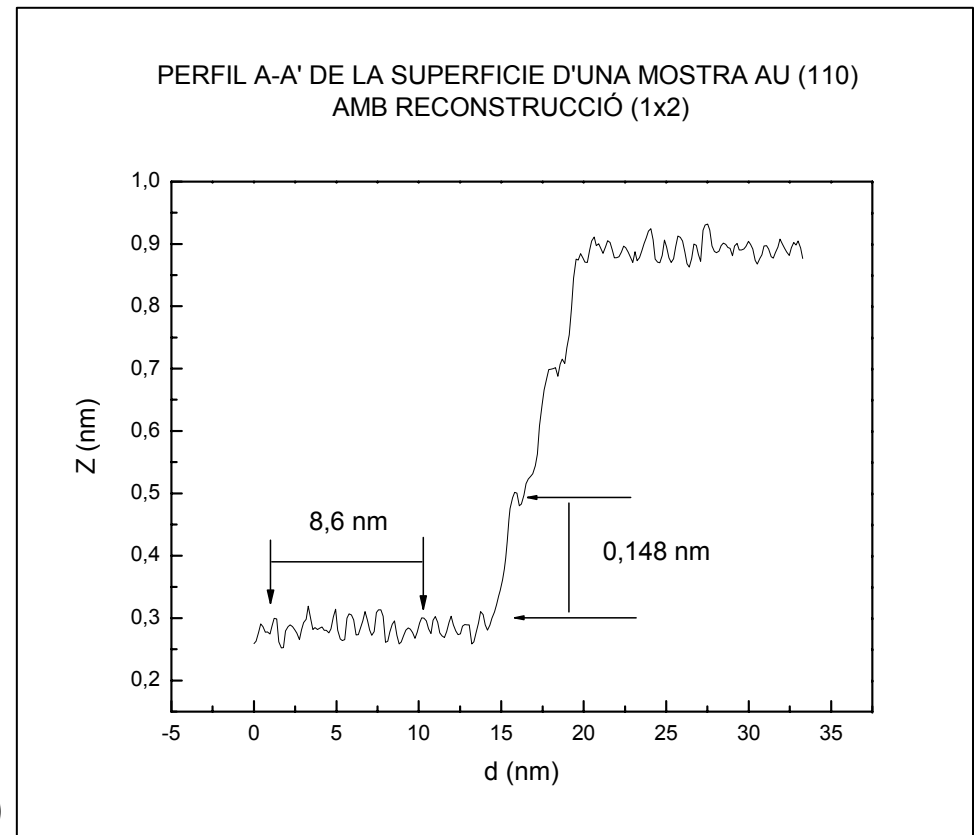
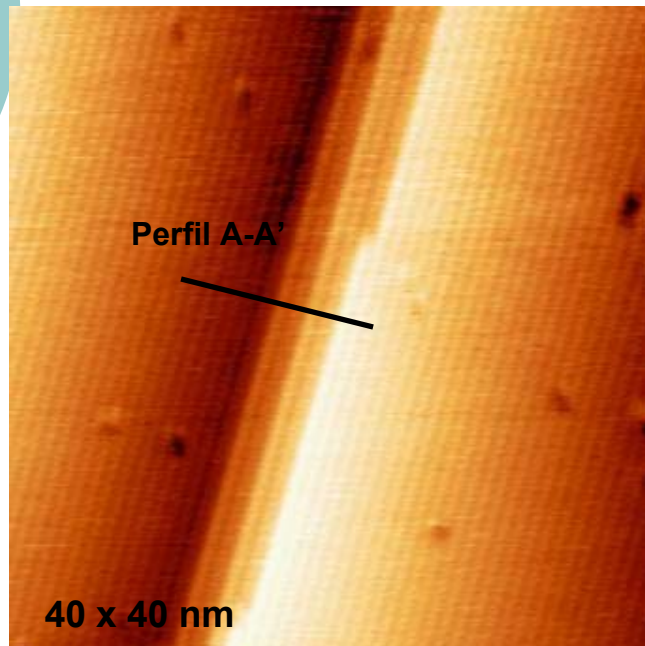
- Considerant superfície de l'or neta
- No corrent entre -0.5 i 0.5 V  $\rightarrow$  GAP

**BOMBARDEIG IÒNIC**



# VALIDACIÓ DE LES PUNTES PEL STM

## OBTENCIÓ I ANÀLISIS DE LES IMATGES STM



Error de calibratge piezos:

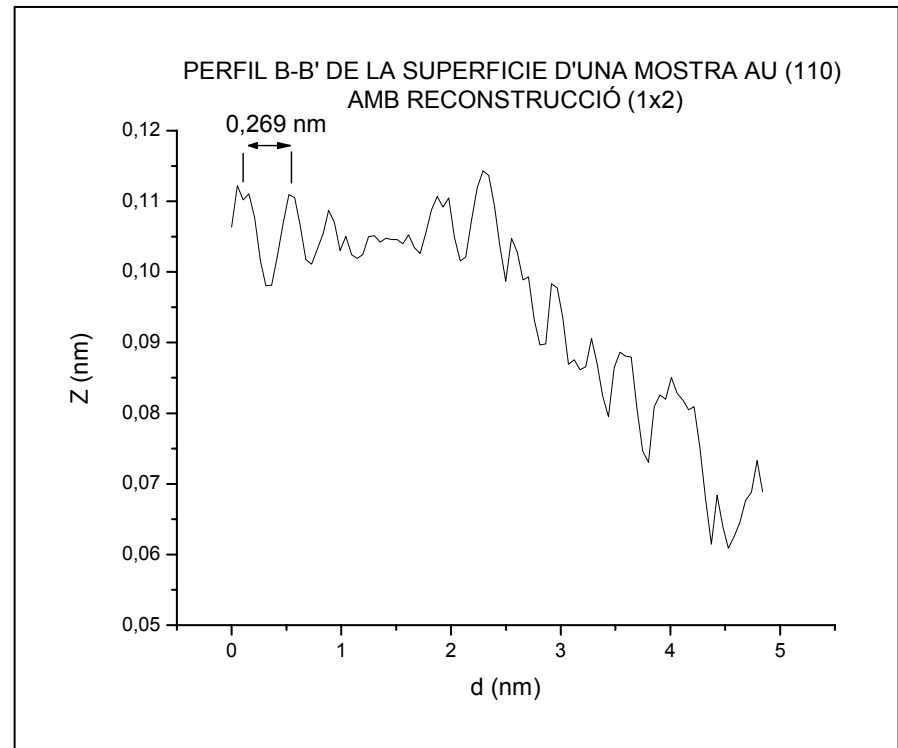
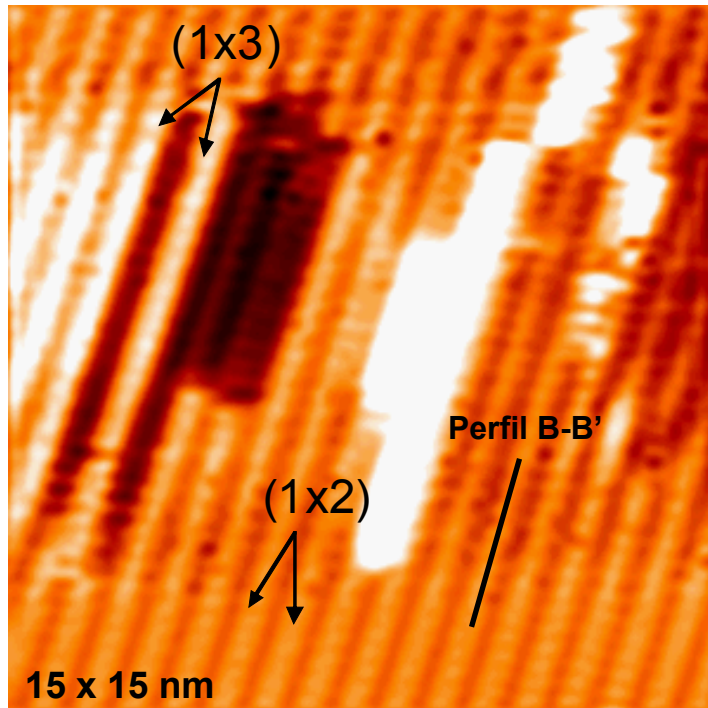
- X = 5.4 % (8,16 nm/10)
- Z = 2.8 % (0,144 nm)

Distàncies interatòmiques (X) i interplanar (Z)



# VALIDACIÓ DE LES PUNTES PEL STM

## OBTENCIÓ I ANÀLISIS DE LES IMATGES STM



Error de calibratge piezo:

•  $\gamma = 6.6 \% (0,288 \text{ nm})$

Distància interatòmica ( $\gamma$ )

# CONCLUSIONS

---

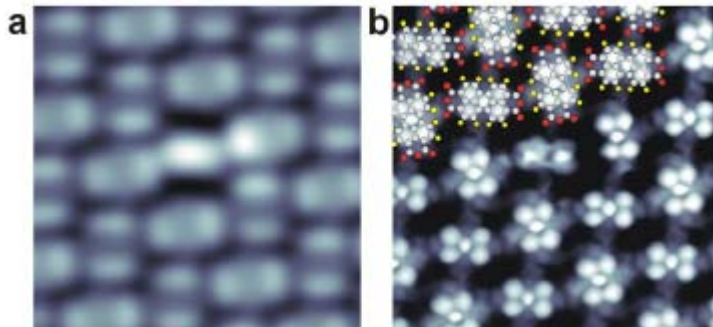
## ESTUDI SISTEMÀTIC SOBRE PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ PUNTES DE TUNGSTÈ PER A STM

1. Millors puntes a baixes velocitats de reacció
2. Estudi SEM de geometria, longitud de la punta i radi de curvatura:
  1. Conc. 10-15 % de solució NaOH a voltatges 3-7 V
  2. Conc. 10-20 % de solució KOH a voltatges 4-8 V
3. Tractament superficial de bombardeig iònic
4. Obtenció imatges STM a resolució atòmica

# CONCLUSIONS

## MILLORA DE LA RESOLUCIÓ DE LES IMATGES STM

1. Condensació de molècules petites ( $H_2$ , deuteri,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $Cl_2$ ,...) sobre l'apèndix de la punta.
2. Limitació del mètode  $\rightarrow$  Només funciona a baixa temperatura
3. A temperatura ambient  $\rightarrow$  Ful·lerens ( $C_{60}$ )



Imatges STM de PTCDA\*/Ag(111)  $5 \times 5 \text{ nm}^2$   
(deuteri)  
\*3,4,9,10-perilene-tetracarboxilic-dianhydride

Ref. R. Temirov, S.Soubatch, O. Neucheva, A.C. Lassisse i F.S. Tautz.  
New journal of physics 10(2008) 053012

# PROJECTE FINAL DE CARRERA

---

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

GRÀCIES