

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Sección de Posgrado y Segunda Especialización Profesional**



Tesis para optar el Grado Académico de  
Maestro en Ciencias con mención en Física

**“ESTUDIO POR MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL DE  
SUPERFICIES DE GRAFITO Y GRAFENO”**

Presentada por:

**JOSÉ ANTONIO MORÁN MEZA**

LIMA - PERÚ

2011

## AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis de Maestría, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré y muchas de las cuales han sido un soporte muy fuerte en momentos de angustia y desesperación.

Primero y antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Agradecer hoy y siempre a mi familia porque procuran mi bienestar y está claro que si no fuese por el esfuerzo realizado por ellos, mis estudios no hubiesen sido posibles. A mis padres Fernando y Adelina, mi hermana Karen, mi tía Marlene y demás familiares, por el ánimo, apoyo y alegría que me brindan, me dan la fortaleza necesaria para seguir adelante.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Abel GUTARRA por aceptarme para realizar esta Tesis de Maestría bajo su dirección. Desde que empecé a trabajar en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados (LMNs); su apoyo, confianza en mi trabajo, sus ideas propias enmarcadas en su orientación, rigurosidad y su capacidad para guiar mis ideas, han sido un aporte en mi formación como investigador.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. Jacques COUSTY (Director de Tesis Doctoral) por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar su disponibilidad y paciencia que hizo que nuestras discusiones redundaran benéficamente a nivel científico. No cabe duda que su participación ha enriquecido el trabajo realizado. Agradecer también al equipo de trabajo que está bajo su dirección: Jérôme POLESEL, Laurent PHAM VAN, Christophe LUBAIN y François THOYER, por su apoyo incondicional en las discusiones, en el manejo del software de control y manipulación mecánica del microscopio.

De igual manera agradecer al Dr. Walter ESTRADA (Jefe de la Sección de Posgrado) a quien debo también el realizar el doctorado en cotutela con la Universidad Paris Sud 11 (Francia).

Al Prof. Germán COMINA y al Sr. Víctor QUINDER por el apoyo brindado durante mi participación en el proyecto de construcción de un Microscopio de Fuerza Atómica.

Para mis compañeros del LMNs: David, Freddy, Elmer, Rodolfo, Luis, Manuel, Jhon, Elizabeth, Magaly, Diana, Alejandra; a mis amigos: Jhon, Oscar, Walter, Roger; a mis compañeros del código 2002-2: Carlos, Persing, José, David, Willy, Antonino, Hugo, Alvin, Joan y también a otros compañeros que no he mencionado; a todos ustedes por esa valiosa amistad y los buenos momentos compartidos en grupo.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL.....</b>	<b>2</b>
<b>1 FUNDAMENTO TEÓRICO .....</b>	<b>7</b>
1.1 Principio de la Microscopía de Efecto Túnel.....	7
1.2 La corriente de túnel.....	10
1.3 El modelo de Tersoff y Hamann .....	12
1.4 Corriente de Túnel promedio para punta oscilante .....	14
1.5 El carbono .....	17
1.6 Grafito.....	18
1.7 Grafeno .....	21
<b>2 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>24</b>
2.1 Ambiente del microscopio .....	25
2.2 Presentación del Microscopio STM/AFM.....	25
2.3 Amortiguación de las vibraciones.....	26
2.4 Recintos o ambientes UHV.....	28
2.5 Recinto de preparación de muestras.....	29
2.6 Cabezal STM/AFM .....	30
<b>3 PREPARACIÓN DE SONDAS .....</b>	<b>32</b>
3.1 La sonda STM/AFM .....	32
3.2 Pegado de la punta STM.....	34
3.3 Fabricación de la punta STM.....	37
<b>4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....</b>	<b>42</b>
4.1 Emisión termoiónica.....	42
4.2 Bombardeo de electrones.....	43

<b>5</b>	<b>SIMULADOR STM</b> .....	<b>44</b>
5.1	Módulo Bias (Bias Module) .....	44
5.2	Lazo de retroalimentación Z (Feedback).....	45
5.3	Control de Escaneo (Scan Control).....	46
<b>6</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>47</b>
6.1	Simulador STM.....	47
6.1.1	Imagen STM del Silicio (111).....	47
6.1.2	Variación de la corriente túnel de referencia ( $I_{SetPoint}$ ).....	49
6.1.3	Variación del Voltaje de polarización ( $V_{Bias}$ ) .....	50
6.1.4	Variación de la velocidad de escaneo ( $v_{SCAN}$ ).....	51
6.2	Superficie de Grafito .....	52
6.2.1	Imagen STM en modo Estático .....	52
6.2.2	Tratamiento de imágenes .....	53
6.2.3	Errores Sistemáticos .....	55
6.2.4	Red Cristalina.....	57
6.2.5	Corrugación.....	58
6.3	La superficie de Grafeno (G101) .....	60
6.3.1	Caracterización de la sonda STM/AFM .....	61
6.3.2	Tratamiento térmico de la muestra .....	63
6.3.3	Imágenes STM en modo Estático.....	64
6.3.4	Imágenes STM en modo Dinámico .....	68
6.4	La superficie de Grafeno (G102) .....	69
6.4.1	Tratamiento térmico de la muestra .....	69
6.4.2	Imágenes STM en modo Estático.....	70
<b>7</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>79</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>83</b>
	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>84</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>85</b>
	<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>88</b>
	<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>89</b>

# ESTUDIO POR MICROSCOPIA DE EFECTO TUNEL DE SUPERFICIES DE GRAFITO Y GRAFENO

José Antonio MORÁN MEZA

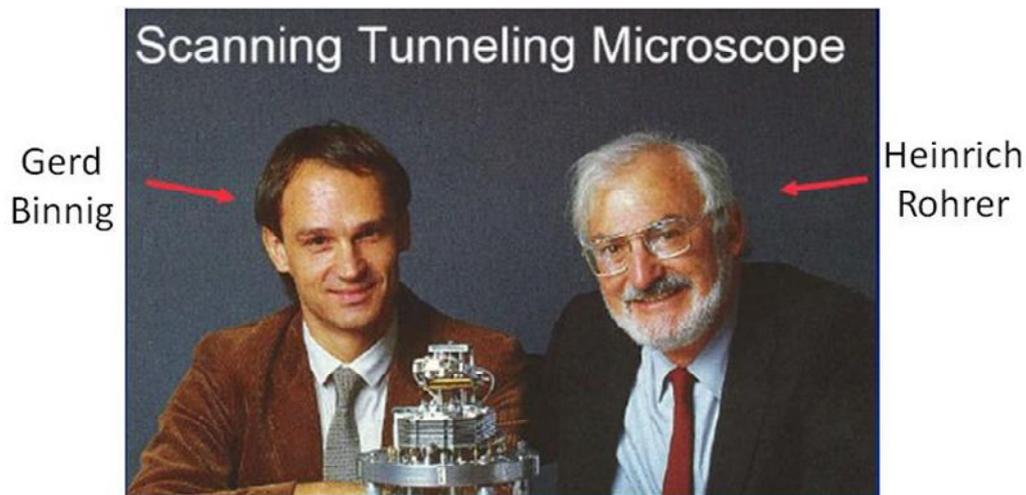
## RESUMEN

El Microscopio de Efecto Túnel (Scanning Tunneling Microscope STM) se basa en un fenómeno físico conocido desde los orígenes de la mecánica cuántica, el Efecto Túnel. Desde su invención en 1981 por Binnig y Rohrer, el STM se ha convertido en una herramienta capaz de observar estructuras y características a escala de nanómetros. El STM usa como sonda una punta metálica y trabaja con muestras conductoras o semiconductoras. La presente Tesis tiene como objetivo observar y analizar la superficie de dos alótropos del carbono: Grafito y Grafeno, con un STM en condiciones de alto vacío (Ultra High Vacuum UHV) a temperatura ambiente (Room Temperature RT). Por otro lado, se dan a conocer el principio de funcionamiento del STM, el sistema mecánico que utiliza este microscopio particular y una descripción de los métodos usados para fabricar la sonda. Antes de realizar la manipulación del Microscopio de Efecto Túnel, hemos usado un software de entrenamiento en STM llamado: 'Simulador STM', realizado por la empresa NANONIS; este software es de acceso libre y ha sido diseñado para aquellas personas que reciban una formación inicial en el manejo del sistema de control del STM. El simulador usa una muestra estándar de prueba que consiste en la reconstrucción 7x7 del Si (111). Se registraron diferentes imágenes STM sobre la misma zona de escaneo, en la cual se varían los siguientes parámetros ( $I_{SetPoint}$ ,  $V_{Bias}$  y  $V_{Scan}$ ). Como primer resultado experimental, se logró obtener la resolución atómica del grafito, presentando una red hexagonal con parámetro de red  $a \cong 2.51 \text{ \AA}$  (valor teórico:  $2.46 \text{ \AA}$ ); además reportamos cómo influyen los efectos de histéresis, deriva piezoeléctrica y deriva térmica del tubo escaneador en la imagen STM del grafito, así como el tratamiento de los datos obtenidos mediante el software WSxM 5.0 para la presentación de las imágenes STM. El segundo resultado obtenido consiste en la observación de terrazas lisas y rugosas sobre una superficie de Grafeno crecida sobre un sustrato de Carburo de Silicio SiC (111); en las imágenes STM obtenidas en esta parte, se realizó la medición de separación entre terrazas y se pudo identificar un patrón hexagonal al realizar un zoom en una terraza lisa.

# INTRODUCCIÓN GENERAL

El concepto de tunelamiento fue primero investigado por el físico nuclear George Gamow, quien explicó en 1928 el escape de partículas alfa de la gran barrera de potencial confinada en el núcleo, como resultado de un decaimiento alfa radioactivo. Si una partícula tunela al salir de un pozo de potencial, el siguiente problema sería investigar si la partícula puede tunelar a través de una barrera de potencial. Max Born después realizó la generalidad del tunelamiento aplicándolo como un fenómeno mecánico cuántico donde las partículas tienen una probabilidad de tunelar ya sea fuera y dentro de un pozo de potencial o a través de la barrera de potencial [1]. Más adelante, en la década de 1960, el físico de estado sólido Ivar Giaever expandió el concepto de tunelamiento en semiconductores y superconductores y afirmó lo siguiente: "Si una diferencia de potencial se aplica a dos metales separados por una película delgada aislante, la corriente fluirá debido a la capacidad de los electrones para penetrar la barrera de potencial de las capas de aislamiento" [2].

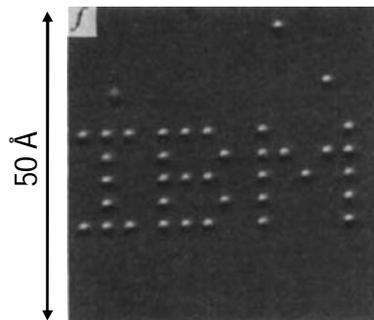
En 1981, Gerd Binnig, Heinrich Rohrer y sus colegas [3, 4] en el Laboratorio de Investigación IBM (Zurich, Suiza), aplicaron este concepto de tunelamiento y obtuvieron la primera imagen STM de una superficie de Au (110) con resolución atómica en condiciones de alto vacío (UHV) a temperatura ambiente. Este logro les valió a Binnig y Rohrer el Premio Nobel de Física en 1986 por el diseño de un Microscopio de Efecto Túnel (STM) [5]. A partir de ese momento, el STM ha tenido un gran impacto tecnológico y fundamental que permite ‘observar los átomos’ en el espacio real.



**Figura 1.1** Premios Nobel de Física (1986).

Los primeros trabajos en IBM demostraron que el STM también permite manipular estructuras atómicas. Como se muestra en la figura 1.2, el logotipo de IBM fue creado a partir de 35 átomos de Xenón impreso sobre una superficie de Níquel (110) con un STM en condiciones UHV a baja temperatura ( $T=4\text{K}$ ). Este trabajo fue desarrollado por Eigler y lo muestra en una de sus publicaciones [6]. No sólo el STM posicionó estos átomos de Xenón en los lugares indicados, sino que también tomó imágenes de la superficie después.

El STM permite también observar defectos en la superficie y determinar el tamaño y conformación de moléculas y agregados en la misma, fenómeno conocido como: autoorganización, la cual ocurre en la interface entre un líquido (solución que contiene a las moléculas) y una superficie cristalina [7, 8, 9].



**Figura 1.2** Logotipo IBM, átomos de Xe en Ni (110), Rango:  $(50 \times 50) \text{ \AA}^2$

Por otro lado, el diseño específico de Binnig y Rohrer, usó una nueva técnica abarcando actuadores piezoeléctricos para controlar una punta metálica muy fina (sonda) y adquirir una corriente de túnel en vacío. Mientras el fenómeno de tunelamiento fue comprendiéndose en el transcurso del tiempo, Binnig y Rohrer diseñaron su microscopio, en ese momento el campo de la microscopía de sondas de barrido (Scanning Probe Microscopy, SPM) estaba empezando. Varios otros microscopios de sondas de barrido con alta resolución se han desarrollado a partir de entonces, con las técnicas más populares siendo: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [10], Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) [11], Microscopía de Fuerza Electrostática (EFM) [12], etc.

El STM es una técnica de gran desafío, ya que requiere una superficie extremadamente limpia y lisa, puntas muy finas y un control de vibración excelente.

Una imagen STM corresponde a la densidad de estados electrónicos locales de la superficie  $\rho(\mathbf{r}_p, E_F)$  en la posición de la punta ( $\mathbf{r}_p$ ) y en la vecindad del nivel de Fermi ( $E_F$ ). Si la muestra es un metal, la imagen STM obtenida corresponde a la topografía de la superficie, pero en el caso de semiconductores como el grafito (HOPG) o el Silicio (111), la imagen STM no representa a la topografía de la superficie necesariamente. Cabe mencionar también que el STM posee una resolución lateral (X,Y) menor a  $0.5\text{\AA}$  y una resolución en profundidad (Z) menor a  $0.1\text{\AA}$ ; con esta resolución, los átomos individuales dentro del material son observados y manipulados. El STM puede usarse no solamente en ultra alto vacío sino también en aire [13], en ambientes líquidos o gaseosos y puede trabajar con rangos de temperatura que comprenden desde cerca del cero Kelvin [14] hasta algunos cientos de grados Celsius [15].

En cuanto a las superficies exploradas con el STM tenemos al Grafito, el cual es termodinámicamente más estable de todas las formas alotrópicas más comunes del carbono. El grafito es de color negro a simple vista y tiene una estructura en capas. Cada capa (Grafito) está compuesta de un arreglo planar de átomos de carbono, formando un panal de abejas.

En este trabajo se utilizó una muestra de grafito llamado Grafito Piroclítico Altamente Orientado (HOPG: Highly Ordered Pyrolytic Graphite, en inglés). El HOPG es altamente orientado respecto a la dirección de apilamiento de capas (0001) y ha sido elegido en este trabajo, porque es fácil de exfoliar mecánicamente y sirve en algunos casos como sustrato para otros materiales debido a que presenta una superficie plana. Además, las imágenes STM del HOPG a nivel atómico pueden usarse para calibrar el Microscopio de Efecto Túnel y así obtener imágenes STM a alta resolución. De las imágenes obtenidas en este experimento, se pueden medir e interpretar la corrugación superficial a escala nanométrica, sus características microscópicas, el ordenamiento y distancias interatómicas de los átomos de carbono en el HOPG.

En cuanto al Grafito, éste ha sido estudiado teóricamente en 1947 por P. R. Wallace [16] como un ejemplo en un libro de texto para cálculos en Física del Estado Sólido. Además, las estructuras tipo Grafito ya se conocían desde 1960 [17, 18, 19, 20], pero hubieron dificultades experimentales en aislar una monocapa estable y no hubo dudas de que era

prácticamente posible. Esto fue sin embargo una sorpresa completa el año 2004, cuando Andre Geim, Konstantin Novoselov y sus colaboradores de la Universidad de Manchester (UK) y, el instituto Microelectronic Technology en Chernogolovka (Rusia), tuvieron éxito en lograr aislar una monocapa de Grafeno. Ellos publicaron sus resultados en Octubre del 2004 en la revista Science [21]. En este artículo describen la fabricación, identificación y caracterización del Grafeno. Ellos usaron un método simple y efectivo de exfoliación mecánica para extraer monocapas de Grafeno a partir de un cristal de grafito usando una cinta adhesiva y luego transfirieron esas monocapas a un sustrato de silicio. Hoy en día existen varios métodos de elaboración de monocapas de Grafeno, uno de ellos es el crecimiento de películas de Grafeno a partir de un sustrato de Carburo de Silicio (SiC), mediante la sublimación de átomos de Silicio [22].

Entre las propiedades interesantes del Grafeno destacan: Es un excelente conductor eléctrico transparente [23], en comparación con los metales que son opacos a la luz. En el campo de la electrónica, es un candidato posible para el reemplazo del Silicio, elemento base en microelectrónica, ya que permite reducir aún más el tamaño de los circuitos electrónicos. Entre otras propiedades tenemos: es un excelente conductor térmico, es elástico [24] y más resistente que el acero.

El presente trabajo incluye lo siguiente:

El capítulo 1 se refiere a los conceptos teóricos necesarios para comprender el funcionamiento del Microscopio de Efecto Túnel así como una descripción de las características estructurales y propiedades de dos alótropos del carbono: Grafito y Grafeno.

El capítulo 2 está dedicado a la presentación general del Microscopio utilizado en el transcurso de este trabajo. Veremos de forma breve la descripción de las diferentes partes que componen el microscopio y la función que desempeñan de cada uno de ellos.

El capítulo 3 describe en forma detallada el procedimiento usado en la fabricación de la sonda de exploración.

El capítulo 4 describe el tratamiento térmico que se realiza a una superficie (muestra) antes de observarla con el Microscopio de Efecto Túnel.

El capítulo 5 muestra el entorno del software de control NANONIS usado en la simulación STM y los módulos principales que lo componen: módulo Bias, lazo de retroalimentación (Feedback) y control de escaneo.

El capítulo 6, trata de los resultados experimentales, que corresponden a:

a) Imagen STM de una superficie en particular ‘La reconstrucción 7x7 del silicio (111)’, la observación de histéresis del tubo escaneador cuando barre la superficie en direcciones opuestas y por último observar qué sucede con la imagen STM cuando cambiamos las condiciones experimentales, como: Corriente túnel de referencia ( $I_{TUNEL}$ ), Tensión de polarización ( $V_{BIAS}$ ) y velocidad de escaneo ( $V_{SCAN}$ ).

b) Imágenes STM obtenidas. Presentamos la resolución atómica del grafito (HOPG) y la variación de la corrugación atómica cuando cambiamos las condiciones experimentales: Corriente túnel de referencia ‘ $I_{SetPoint}$ ’ y Tensión de polarización ‘ $V_T$ ’ o Voltaje Bias. También presentamos terrazas lisas y rugosas observadas en una superficie de Grafeno (crecida sobre Carburo de Silicio 3C-SiC (111)) y el reconocimiento de un patrón hexagonal al realizar un zoom sobre una terraza lisa.

En el capítulo 7 discutiremos brevemente los resultados obtenidos y verificaremos la coherencia de dichos resultados y,

Finalmente el capítulo 8 corresponde a las conclusiones.

En este trabajo se utilizaron las siguientes muestras: una muestra de grafito (HOPG) y dos muestras de Grafeno (G101 y G102, etiquetadas así respectivamente), los cuales han sido sometidos a un tratamiento térmico antes de su análisis con el microscopio.

# Capítulo 1

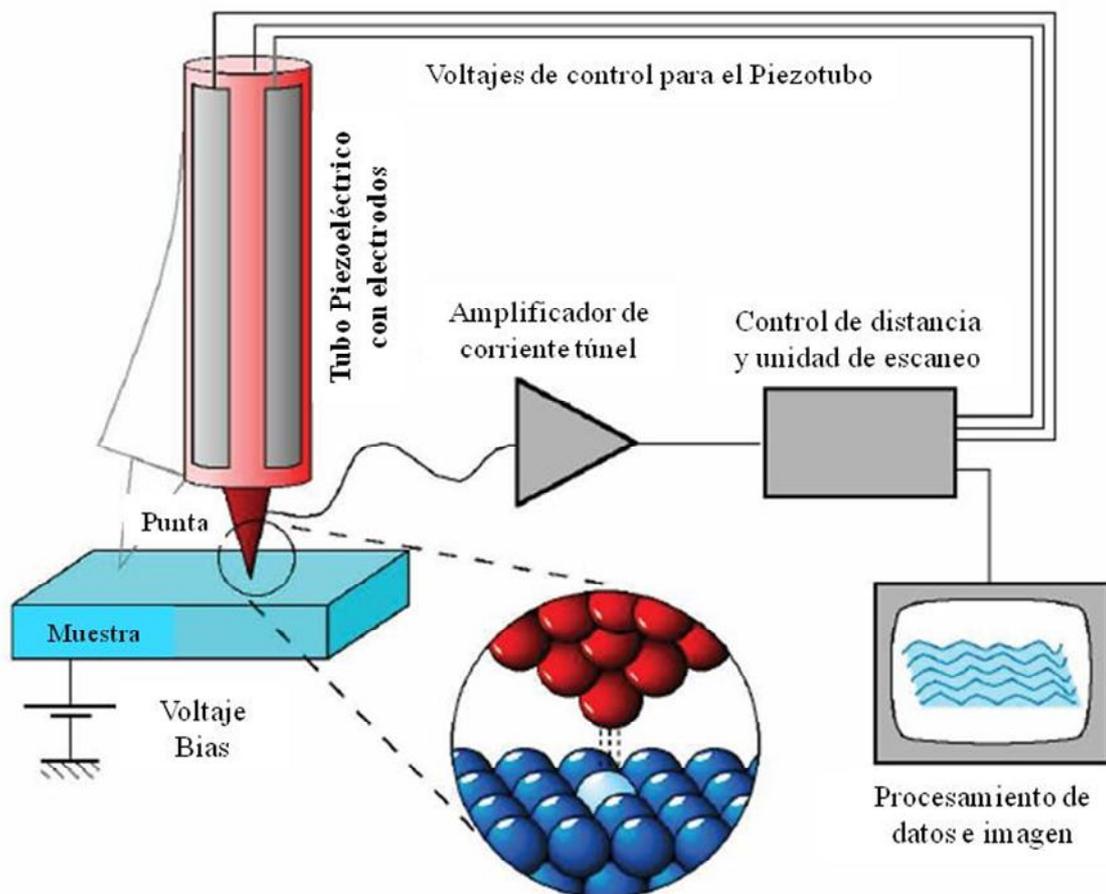
## Fundamento Teórico

### 1.1 Principio de la Microscopía de Efecto Túnel

Un Microscopio de Efecto Túnel está basado en dos electrodos de buena conductividad, un electrodo tiene la forma de una punta (sonda) y el otro es la superficie a estudiar (muestra). En el STM se aplica una diferencia de potencial (tensión de polarización  $V_T$ ) entre la punta y la superficie, cuando la punta está suficientemente cerca de la superficie (algunos angstroms) sin hacer contacto físico, los electrones tienen una probabilidad no nula de pasar de un electrodo al otro y fluye una corriente pequeña como salto de electrones (túnel) a través del 'gap' entre la punta y la muestra. A medida que la punta se aproxima a la superficie, la corriente de túnel crece de manera exponencial; un lazo de realimentación (sistema de control) y un tubo piezoeléctrico (posicionador XYZ) ajustan la distancia punta-superficie de tal forma de mantener la corriente de túnel constante a medida que la sonda escanea la superficie. Los desplazamientos verticales de la punta generan la imagen STM de la superficie analizada, trazando curvas de isodensidad de estados electrónicos locales  $\rho(\mathbf{r}_p, E_F)$  llenos o vacíos, de la superficie en la posición de la punta ( $\mathbf{r}_p$ ) y en la vecindad del nivel de Fermi ( $E_F$ ), según la tensión de polarización aplicada. El STM utiliza este control de ajuste en distancia para producir imágenes de la superficie de la muestra con resolución atómica.

El Microscopio de Efecto Túnel también puede funcionar en modo Espectroscópico (Espectroscopía de Efecto Túnel o STS, en inglés). En este caso, la punta se mantiene fija respecto a la superficie de la muestra en una posición determinada. El lazo de realimentación está abierto y una rampa de tensión  $V(t)$  se aplica entre la punta y la muestra. Para cada voltaje aplicado, la corriente del túnel se mide y el estudio de las características corriente-voltaje y sus derivadas  $(dI/dV)/(I/V)$  proporciona acceso a la densidad de estados electrónicos locales de la muestra. Este modo de funcionamiento no está descrito en el presente trabajo.

El Microscopio de Efecto Túnel está esquematizado en la figura 1.3. Una punta es montada sobre un sistema de barrido llamado Escaneador XYZ (Tubo Piezoeléctrico) que permite un posicionamiento tridimensional de la sonda con una precisión subatómica. La punta es generalmente un alambre metálico (Tungsteno, Platino-Iridio) que ha sido limpiada y afilada por métodos de electrólisis, de efecto de campo o simplemente por frotamiento mecánico en la superficie. Una tensión de polarización  $V_T$  es aplicada entre la punta y la superficie (conductora o semiconductor) a observar, y cuando la distancia entre la punta y la muestra es de algunos angstroms, una corriente túnel circula entre la sonda y la superficie; esta corriente es usada como señal de realimentación por el lazo de regulación en distancia punta-superficie.

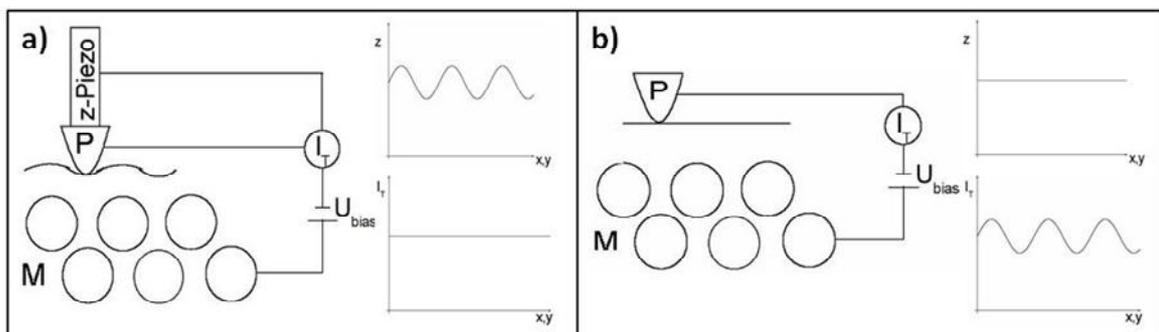


**Figura 1.3** Representación esquemática de un Microscopio de Efecto Túnel (por Michael Smith).

Existen dos modos de operación de un STM para la formación de imágenes: el de corriente constante y el de altura constante.

**Modo corriente constante:** Este modo de operación es hoy en día, el más comúnmente usado por la comunidad científica. Existe un lazo de realimentación que mantiene la corriente de túnel constante y este lazo de realimentación tiene la ventaja de proteger la agudeza de la punta. El lazo de realimentación mide la corriente punto a punto y la compara con un valor de referencia ‘SetPoint’ elegido por el operador. Si éstas difieren entre sí, el lazo trata de eliminar esta diferencia aplicando una tensión al electrodo Z del tubo piezoeléctrico que, entonces corrige su posición vertical. Este diagrama se muestra en la figura 1.4a.

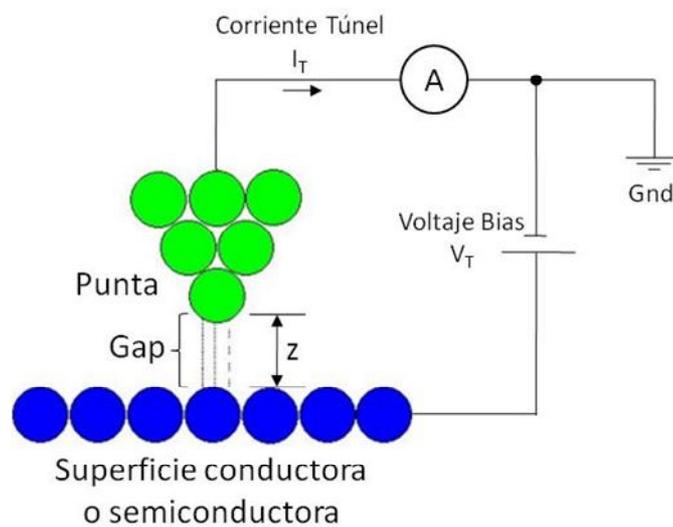
**Modo altura constante:** En este modo, el lazo de realimentación está abierto, se barre la superficie de la muestra y se registran los cambios de corriente de túnel como se muestra en la figura 1.4b. Cuando un incremento de la corriente es medido, indica que la distancia punta-muestra a disminuido y que un objeto es detectado. La limitación de este modo es que no evita las gruesas rugosidades de la superficie, y la punta termina chocando con la superficie, deteriorándose, ya que no hay un lazo de realimentación que lo prevenga. Este modo de operación no es usado en la actualidad, ya que los datos obtenidos en corriente, no proporcionan información cuantitativa acerca de las características de la superficie, sólo da una información cualitativa únicamente.



**Figura 1.4** a) Modo de operación de corriente constante. La punta barre la superficie con un lazo de realimentación al piezoeléctrico para mantener constante la corriente túnel a un valor de referencia. La señal que se recoge es la tensión al piezoeléctrico Z. b) Modo de operación de altura constante. La punta barre la superficie y el lazo de realimentación es desactivado. La señal que se recoge es la corriente túnel.

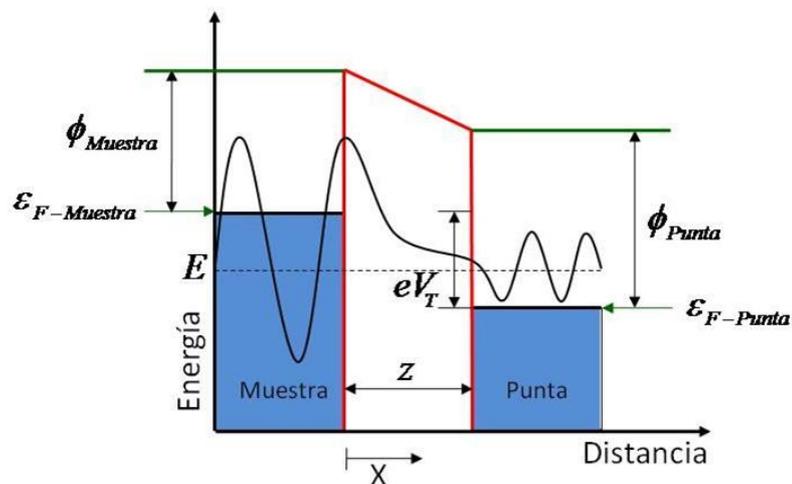
## 1.2 La corriente de túnel

Una punta conductora muy aguda es colocada en la proximidad de una superficie conductora o semiconductor con una tensión de polarización  $V_T$  (Voltaje Bias) aplicada entre la punta y la superficie (Figura 1.5). Cuando la separación  $z$  (Gap) en distancia es de algunos angstroms, una pequeña corriente de túnel circula entre la punta y la superficie, este transporte de electrones aparece por efecto cuántico: el efecto túnel. El Gap puede ser aire, vacío o líquido.



**Figura 1.5** Tensión de polarización aplicada entre la punta y la superficie.

El origen de la corriente de túnel puede entenderse fácilmente a partir del diagrama Energía Potencial vs distancia mostrado en la figura 1.6.



**Figura 1.6** Esquema representando el tunelamiento.

En la figura 1.6, la función de trabajo necesario para liberar electrones desde la punta es denotada por  $\phi_{Punta}$  y la función de trabajo necesario para liberar electrones desde la muestra es  $\phi_{Muestra}$ . El electrón tiene una energía E y los niveles de Fermi para la punta y la muestra son  $E_{F-Punta}$  y  $E_{F-Muestra}$ . Un electrón en el nivel de Fermi de la punta que cae al nivel de Fermi de la muestra experimentará una pérdida de energía igual a la diferencia 'eV<sub>T</sub>', donde V<sub>T</sub> es el Voltaje Bias aplicado.

Si  $e|V_T|$  es pequeño comparado con la función de trabajo promedio de la punta y de la muestra  $\phi = \frac{1}{2}(\phi_{Punta} + \phi_{Muestra})$ , es decir  $e|V_T| \ll \phi$ , entonces de acuerdo con la mecánica cuántica, la corriente de túnel es:

$$I_t(z) = I_0 e^{-2k_t z} \quad (1.1)$$

$I_0$  es función de la tensión de polarización aplicada y de la densidad de estados electrónicos de la punta y la superficie, y:

$$k_t = \frac{\sqrt{2m_e \phi}}{\hbar} \quad (1.2)$$

Donde  $m_e$  es la masa efectiva del electrón y  $\hbar$  la constante de Planck.

Para los metales  $\phi \approx 4eV$ , por tanto  $k_t \approx 1\text{\AA}^{-1}$ . Si aumentamos z en un angstrom, la corriente de túnel cae en un orden de magnitud. Esta fuerte dependencia en la distancia es la clave de la resolución atómica que se obtiene con el Microscopio de Efecto Túnel. Gran parte de la corriente de túnel es debido al átomo más próximo de la superficie de la muestra. La corriente de túnel es una función monótona de la distancia punta-superficie, por lo cual es fácil establecer un lazo de realimentación que controle esta distancia con la finalidad de mantener una corriente de túnel constante.

La corriente de túnel también tiene una dependencia del Voltaje Bias y viene dada por la expresión (1.3), como se verá a continuación en la sección 1.3:

$$I_{TUNNEL} \propto |V_{BIAS}| \cdot e^{-2kz} \quad (1.3)$$

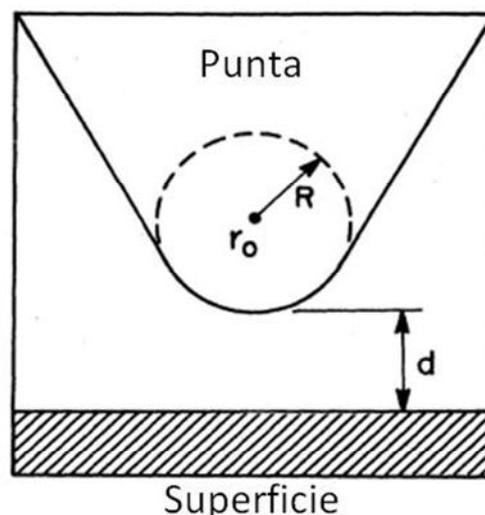
De la expresión (1.3), podemos deducir lo siguiente:

Cuando  $I_{TUNNEL} = \text{constante}$  y  $|V_{BIAS}|$  disminuye o  $|V_{BIAS}| = \text{constante}$  y  $I_{TUNNEL}$  aumenta, la punta se aproxima a la superficie. Y viceversa, si  $I_{TUNNEL} = \text{constante}$  y  $|V_{BIAS}|$  aumenta o  $|V_{BIAS}| = \text{constante}$  y  $I_{TUNNEL}$  disminuye, la punta se aleja de la superficie.

### 1.3 El modelo de Tersoff y Hamann

La expresión (1.1) es una forma sencilla de representar la dependencia exponencial de la corriente de túnel con la distancia pero no sirve para interpretar las imágenes STM en resolución atómica. Sin embargo, Tersoff y Hamann [25] desarrollaron cálculos de la corriente de túnel basado en numerosas aproximaciones, que permiten la comprensión de las imágenes STM a estas escalas. Dichas aproximaciones son:

La punta es supuesta esférica en su extremidad, con radio de curvatura  $R$ , de centro  $r_0$  ( $\vec{r}_{Punta}$ ). La superficie es considerada como un electrodo plano situado a una distancia 'd' de la extremidad de la punta (Figura 1.7).



**Figura 1.7** La Punta STM tiene una forma arbitraria pero es asumida localmente esférica con radio de curvatura  $R$ . 'd' es la distancia de aproximación más cercana y  $r_0$  es el centro de curvatura.

Luego la corriente túnel es calculada por una aproximación cuántica perturbativa. El formalismo de Bardeen [26] es utilizado como punto de partida: Los electrodos son supuestos independientes durante las transiciones electrónicas. El cálculo ha sido realizado en el límite de bajas tensiones de polarización ( $e|V_T| \ll \phi$ ) y para temperaturas muy bajas. Tersoff y Hamann modelan la estructura atómica de la extremidad de la punta como un potencial esférico local (Las funciones de onda de la punta son de tipo s con momento angular cero). En estas condiciones, Tersoff y Hamann obtienen la expresión siguiente para la corriente de Túnel:

$$I_T = \frac{8\pi^3 \hbar^3 e^2}{m_e} R^2 e^{2k_T R} V_T \rho_{Punta}(E_F) \rho_{Superficie}(\vec{r}_{Punta}, E_F) \quad (1.4)$$

Donde  $\rho_{Punta}(E_F)$  es la densidad de estados por unidad de volumen de la punta en el nivel de Fermi, 'e' la carga del electrón y  $\rho_{Superficie}(\vec{r}_{Punta}, E_F)$  la densidad local de estados de la superficie en la posición  $\vec{r}_{Punta}$  y en el nivel de Fermi  $E_F$ .  $V_T$  es el Voltaje Bias.

La corriente de túnel depende entonces de la densidad de estados electrónicos locales (DEEL) de la superficie en el nivel de Fermi. Por tanto a corriente constante, la punta recorre las curvas de igual DEEL de la superficie.

Si la superficie es polarizada negativamente respecto a la punta, los electrones van de los estados ocupados (o llenos) de la superficie (altura del nivel de Fermi  $E_{F-Muestra}$ ) hasta los estados vacantes (o vacíos) de la punta. Cuando es polarizada positivamente respecto a la punta, los electrones van de los estados ocupados de la punta (altura del nivel de Fermi  $E_{F-Punta}$ ) hacia los estados vacantes de la superficie.

Este resultado es muy importante para la interpretación de las imágenes STM [27]. Una punta, supuesta monoatómica en su extremidad, puede darnos un relieve del arreglo cristalográfico de la superficie. Los átomos de la superficie aparecen como valles o crestas según la tensión de polarización aplicada, que impone cambios en la densidad de estados electrónicos.

## 1.4 Corriente de Túnel promedio para punta oscilante

En el campo de la Microscopía de Fuerza Atómica sin Contacto (Non Contact Atomic Force Microscopy o NC-AFM, en inglés), una variante es usar como sensor de fuerza un diapasón piezoeléctrico de cuarzo con una punta metálica muy fina adherida en uno de sus brazos vibrantes, en vez del cantiléver (AFM clásico). Una descripción del carácter piezoeléctrico de este resonador ha sido reportada por Friedt y Carry [28] y el uso de este resonador en NC-AFM ha sido publicado por varios autores [29, 30, 31]. En este trabajo, no daremos detalles acerca del funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica, debido a que no es parte de nuestro objetivo, pero cabe aclarar lo siguiente:

En el Microscopio de Efecto Túnel, la punta traza contornos donde la densidad de estados electrónicos ‘**locales**’ de la superficie en el nivel de Fermi es constante y la imagen STM obtenida, no necesariamente reproduce la topografía de la superficie a menos que esta sea metálica y homogénea.

Mientras que, en el Microscopio de Fuerza Atómica sin Contacto, la punta traza contornos donde la densidad de estados electrónicos ‘**totales**’ es constante y la imagen AFM obtenida reproduce la topografía de la superficie siempre y cuando esta sea homogénea.

Por tanto el STM y el AFM son dos técnicas que proporcionan información complementaria de la superficie a nivel atómico. Se puede observar la diferencia en las imágenes STM y AFM obtenidas en el caso de grafito (HOPG) en el siguiente artículo publicado por F. Giessibl [32].

Por otro lado, durante la operación por AFM, la corriente de túnel puede medirse simultáneamente cuando un Voltaje Bias  $V_T$  es aplicado entre la punta conductora y la muestra. Esto da lugar a tres modos de operación del microscopio, en el cual medidas simultáneas por AFM/STM pueden llevarse a cabo. Algunos resultados aparecen en las publicaciones de ciertos autores [33, 34, 35]. El microscopio utilizado en el presente trabajo posee esta característica particular.

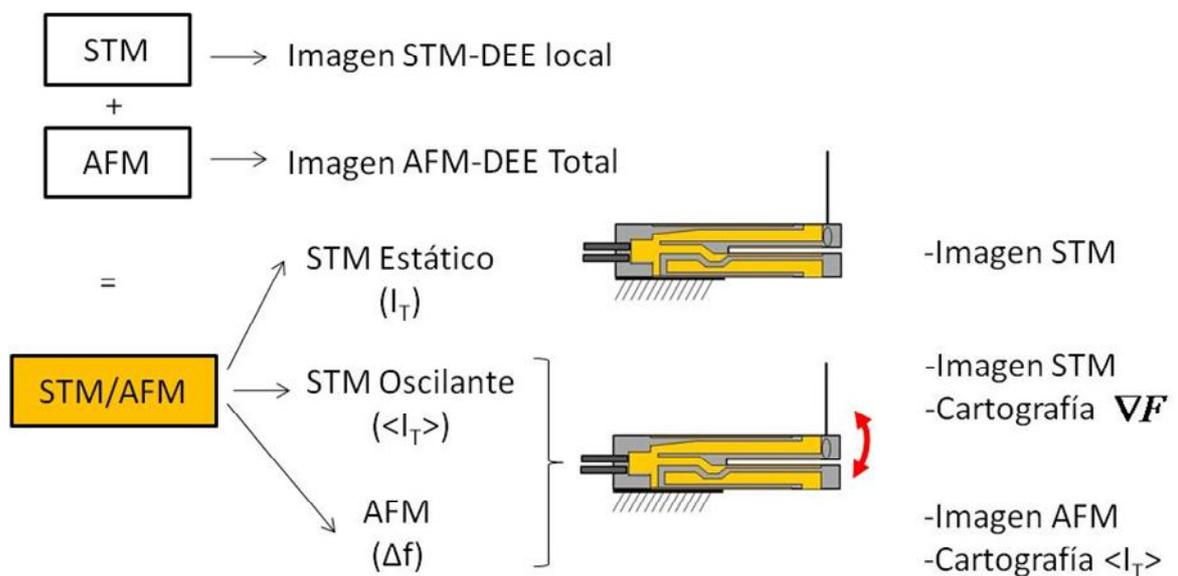
Modos de operación del Microscopio de Efecto Túnel y de Fuerza Atómica combinado (STM/AFM):

a) STM Estático: La sonda (diapasón + punta) no oscila, la regulación en Z está basada en la corriente de túnel ' $I_T$ ' y se obtiene una imagen STM clásica.

b) STM Oscilante: La sonda oscila y la regulación en Z está basada en la corriente de túnel promedio ' $\langle I_T \rangle$ ' debido a la oscilación de la sonda. Se obtienen una imagen STM y simultáneamente una cartografía del gradiente de fuerza debido a la interacción punta-muestra.

c) AFM: La sonda oscila, la regulación en Z está basada en el cambio en la frecuencia de resonancia ' $\Delta f_{res}$ ' que experimenta el diapasón, causado por la fuerza de interacción entre la punta y la superficie. Se obtienen una imagen AFM y simultáneamente una cartografía de la corriente de túnel promedio.

Cabe mencionar que en los modos de operación 'b' y 'c' existe otro lazo de regulación para mantener constante la amplitud de vibración del diapasón en todo momento.



**Figura 1.8** Modos de operación del Microscopio STM/AFM combinado.

Si trabajamos con el modo de operación ‘b’, la corriente de túnel promedio  $\langle I_T \rangle$  es dada por el valor medio temporal en un período de oscilación de la sonda, que oscila a su frecuencia de resonancia con amplitud constante. Con la dependencia exponencial en distancia de la corriente túnel (ec. 1.1) y la señal de oscilación del diapasón  $A \text{Sen}(\omega t)$ , la corriente túnel promedio viene dada por la expresión (1.3).

$$\langle I_T(z, A) \rangle = I_0 e^{-2k_T z} M_1^{1/2}(-4k_T A) \quad (1.3)$$

En la expresión (1.3) ‘z’ es la distancia punta-superficie,  $M_a^b(\zeta)$  es la función de Kummer [36], ‘A’ la amplitud de oscilación del diapasón y ‘ $k_T$ ’ dado por la expresión (1.2). Franz Giessibl describe este resultado [37], realiza una aproximación cuando  $k_T A \gg 1$  y obtiene:

$$\langle I_T(z, A) \rangle \cong I_T(z, 0) \frac{1}{\sqrt{4k_T A}} \quad (1.4)$$

Asumiendo amplitudes de vibración pequeñas (del orden de nanómetros), con  $A=5\text{nm}$  y  $k_T=1\text{\AA}^{-1}$ , la corriente de túnel promedio es aproximadamente 25 veces más pequeña que el valor de la corriente cuando la sonda no oscila. Por tanto, el uso de pequeñas amplitudes de oscilación mejora la calidad de las medidas a la vez en STM y AFM.

En este trabajo, presentaremos una imagen STM dinámica para la muestra de Grafeno G101. También presentaremos cartografías correspondientes a cambios en la frecuencia de resonancia del diapasón (relacionados con los gradientes de fuerza de interacción punta-superficie) y cambios en la señal de excitación (relacionado con la disipación de la energía) para mantener la amplitud de vibración constante.

## 1.5 El carbono

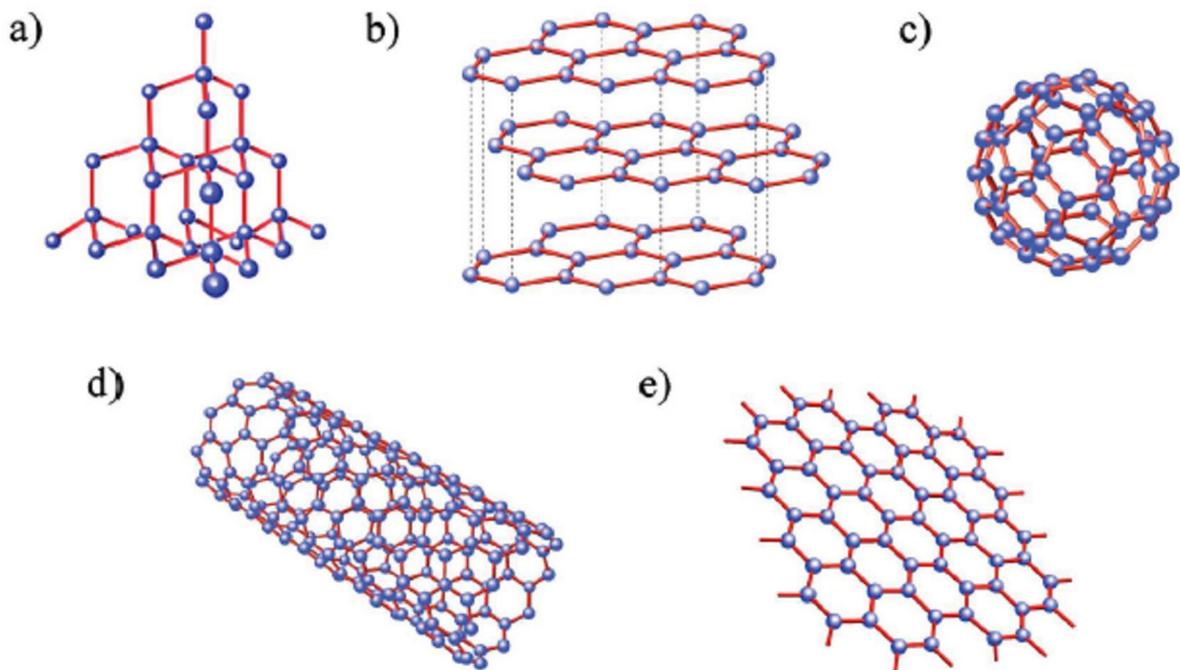
El átomo de carbono tiene una estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , la cual le permite la capacidad de formar enlaces los unos con los otros de múltiples formas a través de procesos de hibridación, que es una combinación de orbitales atómicos.

Los tres tipos de hibridación que presenta el átomo de carbono son:

- a)  $sp^1$ : Mezcla entre un orbital s y un orbital p. Ejemplo: Acetileno  $C_2H_2$
- b)  $sp^2$ : Mezcla entre un orbital s y dos orbitales p. Ejemplo: Grafito, Grafeno, Etileno  $C_2H_4$
- c)  $sp^3$ : Mezcla entre un orbital s y tres orbitales p. Ejemplo: Diamante, Metano  $CH_4$ .

Los fulerenos (descubierto en 1985) y los nanotubos de carbono [38] (descubierto en 1991) presentan hibridaciones intermedias.

Por otro lado, el carbono es un material alótropo ya que tiene la capacidad de existir en dos o más estructuras diferentes en el mismo estado físico (Figura 1.9).



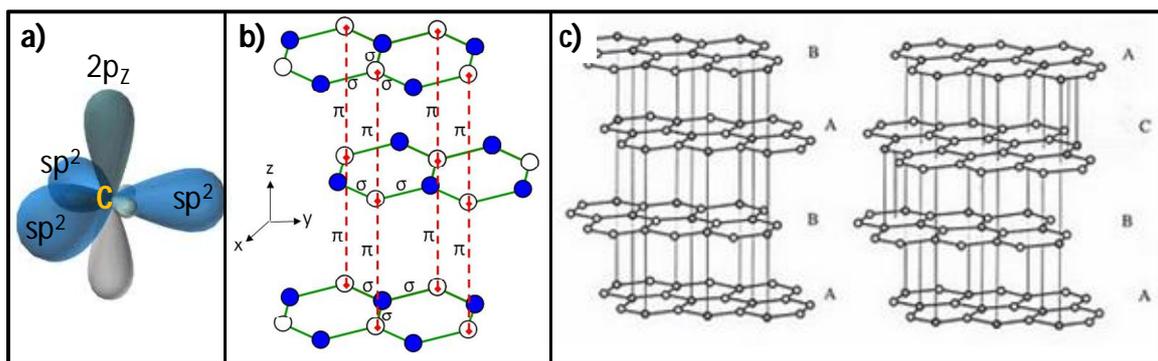
**Figura 1.9** Estructura cristalina de ciertos alótropos del carbono: (a) Diamante. (b) Grafito. (c) Fulereo C60. (d) Nanotubo de carbono y (e) Grafeno.

## 1.6 Grafito

El Grafito es altamente anisotrópico e hidrofóbico y está formado por una secuencia de empaquetamientos de capas (o láminas) de átomos de carbono. En una lámina, el enlace químico entre átomos de carbono, es un enlace covalente formado por el solapamiento frontal  $\sigma$  de orbitales híbridos  $sp^2$ , mientras que las láminas se enlazan entre sí por fuerzas de Van der Waals debido al solapamiento lateral  $\pi$  de orbitales  $2p_z$ , los cuales están deslocalizados y son responsables de la anisotropía de la conducción eléctrica en el Grafito (Figuras 1.10a y 1.10b). Es por ello que las láminas pueden deslizarse fácilmente una sobre otra, motivo por el cual el Grafito es blando y resbaladizo.

Dependiendo del tipo de empaquetamiento de capas, existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal o Bernal, que es la forma termodinámicamente estable donde la secuencia de apilamiento de láminas es ABAB; y el grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC (Figura 1.10c).

A partir de este punto, denominaremos abreviadamente al grafito hexagonal (tipo Bernal) como grafito, hecho comúnmente tolerado por las normas de nomenclatura [39, 40] y dada la escasa importancia del grafito romboédrico.



**Figura 1.10** a) Tres orbitales híbridos  $sp^2$  y un orbital  $2p_z$  para el átomo de carbono en el grafito. b) Solapamiento frontal  $\sigma$  y solapamiento lateral  $\pi$ . c) Apilamientos ABAB (izquierda) y ABCABC (derecha).

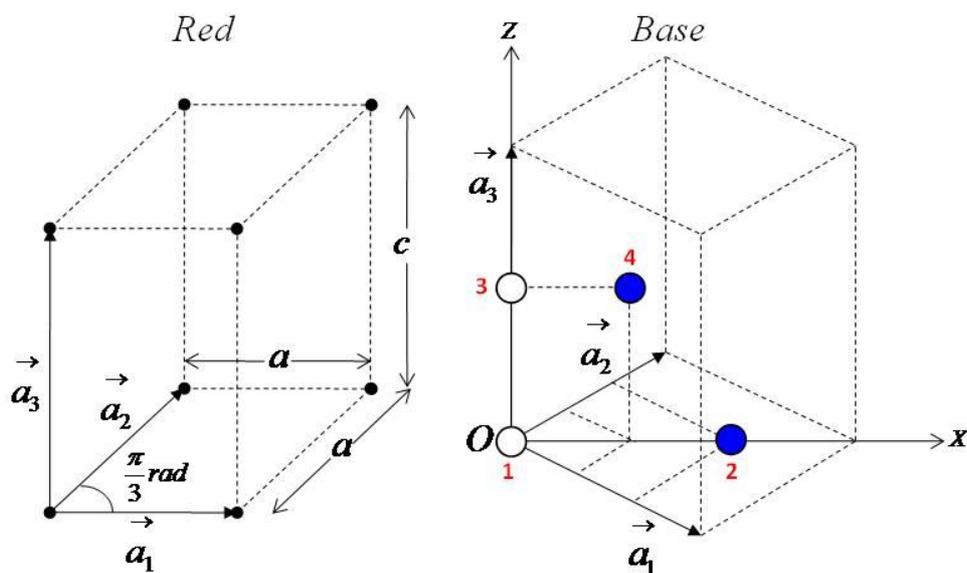
El Grafito es un semimetal y su estructura cristalina consiste de una red hexagonal con 4 átomos por celda unidad (Figura 1.11). Usando un sistema de referencia ortonormal (OXYZ), las coordenadas de los vectores de base de la red son expresados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \vec{a}_3 = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{donde:} \quad \begin{matrix} a = 2,461 \text{ \AA} \\ c = 6,696 \text{ \AA} \end{matrix}$$

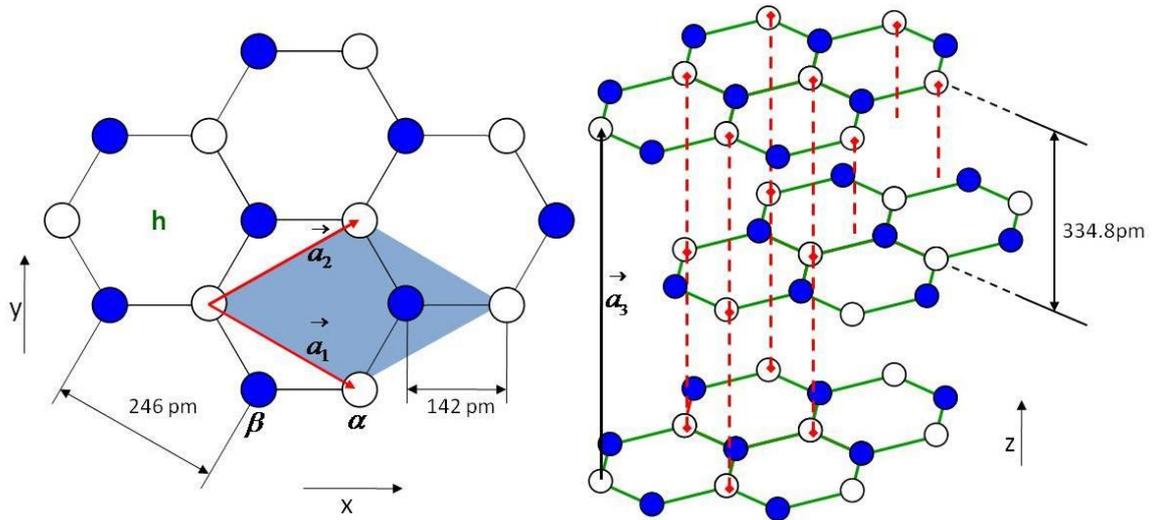
Las posiciones de los átomos de carbono en la celda unidad son:

Átomo	Base $(a_1, a_2, a_3)$	Base cartesiana $(x, y, z)$
1 ○	$(0,0,0)$	$(0,0,0)$
2 ●	$(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0)$	$(\frac{2a}{\sqrt{3}}, 0, 0)$
3 ○	$(0,0, \frac{1}{2})$	$(0,0, \frac{c}{2})$
4 ●	$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$	$(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{2})$

En la figura 1.12 mostramos la proyección de la celda unidad en el plano XY (sombreado en azul, izquierda) y la estructura cristalina del grafito (derecha).



**Figura 1.11** Estructura cristalina del grafito. Red hexagonal y base de 4 átomos de carbono.



**Figura 1.12** (Izquierda) Vista superior de la monocapa superficial del grafito. La red superficial está definida por dos vectores de base  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ , en el plano XY cuya magnitud es de 246 pm, formando un ángulo de  $60^\circ$  entre ellos. La distancia entre dos átomos de carbono:  $\alpha$  (blanco) and  $\beta$  (azul), es 142 pm; estos átomos no son equivalentes debido a que no poseen la misma vecindad de átomos. (Derecha) Vista perspectiva, mostrando la estructura en capas. La distancia entre dos capas vecinas es 2.36 veces la distancia interatómica en una capa, y el enlace entre capas es débil (Fuerzas de Van der Waals). Los átomos  $\alpha$  (blanco) están directamente encima de un átomo  $\alpha$  en la capa justo debajo, a una distancia de 334.8 pm; los átomos  $\beta$  (azul) están encima de sitios huecos (**h**).el vector unitario  $\vec{a}_3$  es paralelo al eje z con una longitud de 669.6 pm.

## 1.7 Grafeno

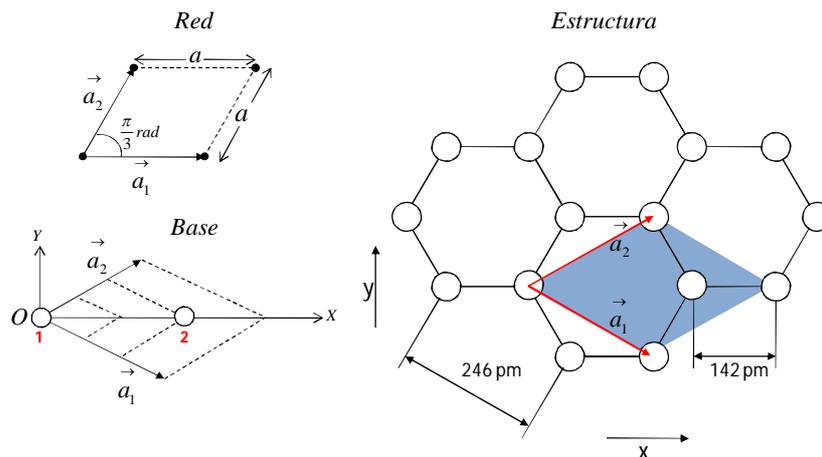
El Grafeno es un cristal bidimensional y está formado de una sola capa de átomos de carbono ordenados en hexágonos, por tanto hace pensar en un panel de abejas. Su estructura consiste de una red hexagonal 2D con 2 átomos por celda unidad (Figura 1.13, izquierda), cuya distancia entre átomos de carbón es de 1.42 Å. Usando un sistema de referencia ortonormal bidimensional (XY), las coordenadas de los vectores de base de la red son expresadas por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \end{pmatrix} \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \quad ; \quad \text{donde: } a = 2,461 \text{ \AA}$$

Las posiciones de los átomos de carbono en la celda unidad son:

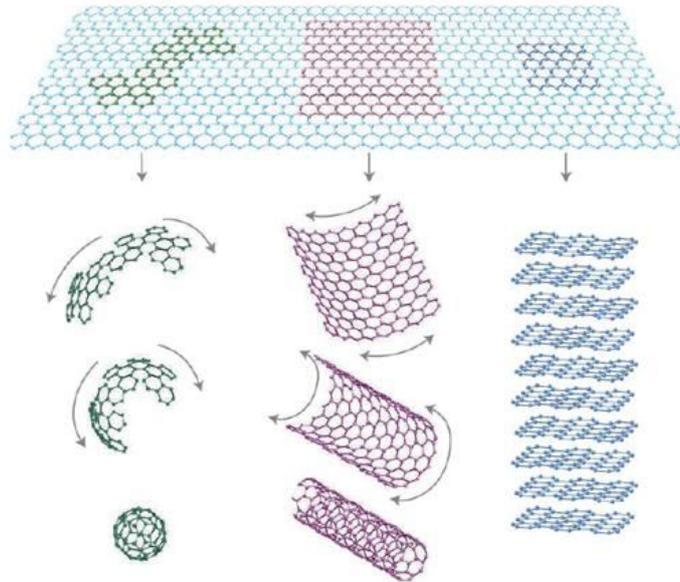
Átomo	Base $(a_1, a_2)$	Base cartesiana $(x, y)$
1 ○	(0,0)	(0,0)
2 ○	$\left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$	$\left(\frac{2a}{\sqrt{3}}, 0\right)$

En la figura 1.13 (derecha) mostramos la estructura cristalina 2D del Grafeno:



**Figura 1.13** (Izquierda) Red hexagonal 2D definido por dos vectores unitarios  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  (de magnitud 246pm) que forman un ángulo de  $60^\circ$  y base biatómica (posiciones 1 y 2) en el plano XY. La distancia entre dos átomos de carbón es 142 pm y son equivalentes ya que poseen la misma vecindad de átomos. (Derecha) Estructura 2D del Grafeno.

Por otro lado, el Grafeno adopta diferentes formas moleculares del carbono. Entre ellos tenemos a los fulerenos, que contienen 60 átomos de carbono y están compuestos por 20 hexágonos y 12 pentágonos dando a la superficie la forma de esfera. Enrollado sobre ella misma, el Grafeno da lugar a unos nanotubos de carbono y su apilamiento en capas constituye el grafito (Figura 1.14).



**Figura 1.14** Molécula fulereno C60, nanotubos de carbón y grafito formados a partir de hojas de Grafeno, es decir, monocapas de átomos de carbón ordenados en forma de un panal de abejas [41].

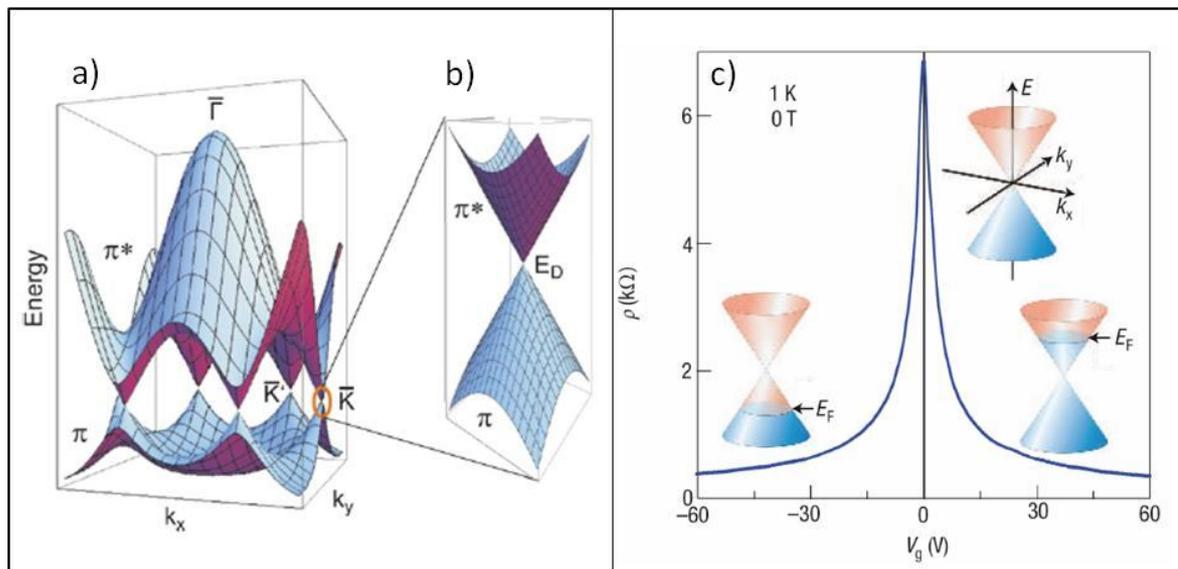
La estructura electrónica del Grafeno [42] es bastante diferente de los materiales tridimensionales. Su superficie de Fermi está caracterizada por seis doubles conos, como se muestra en las figuras 1.15a y 1.15b. En el Grafeno intrínseco (no dopado) el nivel de Fermi está situado en los puntos de conexión de estos conos. Ya que la densidad de estados del material es cero en ese punto, la conductividad eléctrica intrínseca del Grafeno es bastante baja y es del orden de la conductancia cuántica  $\sigma \sim e^2/h$ .

El nivel de Fermi sin embargo puede cambiar aplicando un campo eléctrico, así el material se convierte en dopado-n (con electrones) o dopado-p (con huecos) dependiendo de la polaridad del campo eléctrico aplicado (Figura 1.15c). El Grafeno puede también doparse por adsorción, por ejemplo, agua o amonio en su superficie. La conductividad eléctrica para Grafeno dopado es potencialmente bastante alto a temperatura ambiente y puede aún ser mayor que el cobre.

Cerca al nivel de Fermi, la relación de dispersión de electrones y huecos es lineal. Ya que las masas efectivas son dadas por la curvatura de las bandas de energía, esto corresponde a una masa efectiva cero.

El Grafeno es prácticamente transparente; en la región óptica éste absorbe sólo el 2.3% de la luz. Este valor (0,023) es dado por  $\pi\alpha$ , donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina ( $\alpha=1/137$ ) que define la interacción entre las cargas eléctricas que se mueven muy rápidamente y las ondas electromagnéticas. En comparación con sistemas 2D a baja temperatura (basados en semiconductores), el Grafeno mantiene sus propiedades 2D a temperatura ambiente. También es más resistente que el acero, muy extensible y puede usarse como conductor flexible. Su conductividad térmica ( $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es diez veces mayor que la del cobre ( $400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a temperatura ambiente.

Por tanto, el Grafeno es un excelente conductor y un material resistente, transparente, flexible y ligero, sacado a la luz por el último premio Nobel 2010 [21, 43].



**Figura 1.15** Estructura de bandas del Grafeno aislado. Dispersión electrónica en el Grafeno. a) Relación de dispersión de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ . b) Zoom efectuado en el punto K y en la proximidad del nivel de Fermi. La estructura de bandas es en primera aproximación, lineal e isotrópica. c) Efecto del campo eléctrico ambipolar en una monocapa de Grafeno a una temperatura de 1K. Las figuras insertadas representan la estructura electrónica en el Cono de Dirac dopado con electrones (respectivamente con huecos) para una tensión  $V_g$  positivo (negativo).

## Capítulo 2

# Dispositivo Experimental

Se utilizó un nuevo tipo de microscopio a sonda local que permite estudiar la topografía y las propiedades electrónicas y mecánicas de la materia a escala manométrica. Este microscopio se encuentra en el Laboratorio del Servicio de Física y Química de Superficies e Interfaces (CEA/IRAMIS/SPCSI) y ha sido desarrollado para trabajar como Microscopio de Efecto Túnel y Microscopio de Fuerza Atómica simultáneamente y, funciona en condiciones de ultra alto vacío a temperatura ambiente (Room Temperature Ultra High Vacuum Scanning Tunneling and Atomic Force Microscope o RT UHV STM/AFM, en inglés). Este microscopio usa como sonda principal de exploración un diapasón de cuarzo con una punta metálica pegada en su brazo libre, trabaja con superficies que van desde muestras no conductoras a conductoras y desde muestras duras a suaves y delicadas. El sistema mecánico comercial de Omicron [44] y el sistema de control Nanonis [45] han sido adaptados para controlar y dar soporte a la oscilación mecánica y eléctrica de la sonda.

Limitaciones usuales:

**Ruido mecánico:** Reducir al mínimo cada una de las fuentes de ruido mecánico que pueden inducir pequeñas oscilaciones mecánicas de la punta cuando se encuentra a pocos angstroms de la superficie.

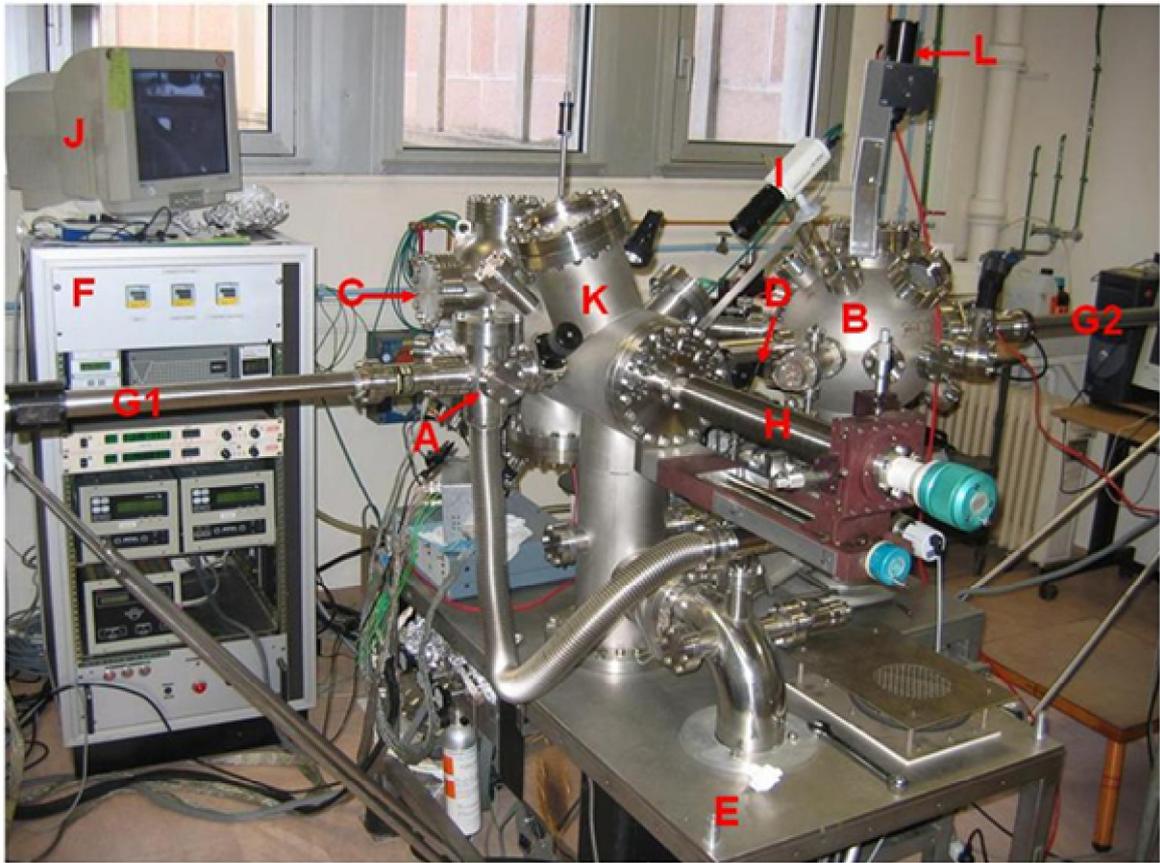
**Ruido electrónico:** Las pequeñas corrientes utilizadas hacen al microscopio muy sensible al ruido electrónico. Estas corrientes son del orden de decenas de pico-amperios, su medición requiere un preamplificador adecuado y una minimización de todas las fuentes de ruido electrónico.

## 2.1 Ambiente del microscopio

El microscopio se encuentra instalado en una habitación (planta baja) cerrada y acondicionada para tratar de mantener la temperatura constante cuando esté en funcionamiento. El microscopio descansa sobre una mesa de acero inoxidable, en cuyas patas se han colocado amortiguadores neumáticos para aislar las vibraciones mecánicas activa y pasiva de baja frecuencia.

## 2.2 Presentación del Microscopio STM/AFM

La Figura 2.1 es una fotografía del Microscopio STM/AFM y presenta diferentes partes en su estructura. Las muestras son introducidas por la compuerta de introducción (A) y es llevado al recinto de preparación de muestras (B). El compartimiento principal del microscopio (C, columna STM/AFM) está constituido de un gran recinto cilíndrico de aproximadamente 1m de altura, el cual se muestra con más detalle en la sección 2.6. Aquellos dos recintos (B) y (C) están separados por una válvula de aislamiento (D). Los equipos de vacío: las bombas a paletas, las bombas turbomoleculares y las bombas iónicas están conectados en serie de manera independiente a cada recinto B y C; éstas se encuentran en la parte inferior de la mesa de acero inoxidable (E), no mostrado en la imagen. El sistema electrónico F da suministro eléctrico a estas bombas y también indican la presión en cada recinto gracias a indicadores de presión: Pirani y Bayard-Alpert instaladas. Unas cañas de transferencia (G1 y G2) junto al manipulador (H), permiten desplazar la sonda y la muestra de un recinto a otro, a través de movimientos de traslación y rotación. Una cámara de aumento (I) instalada en el recinto K y otra instalada en C (que está oculta), registran en tiempo real el interior de cada recinto durante las manipulaciones, a través del monitor (J). Asimismo en la parte superior del recinto de preparación de muestras, se encuentra instalado un pirómetro L (termómetro infrarrojo), para medir la temperatura de la muestra cuando es sometida a tratamiento térmico. La temperatura también es medida con termocuplas instaladas en el interior de este recinto (no mostrado en la foto). Finalmente, todo el conjunto del microscopio reposa sobre una mesa (E) en cuyas patas se han colocado soportes neumáticos para aislamiento contra altas vibraciones, no mostrados en la fot.



**Figura 2.1** Fotografía del conjunto del microscopio. Compuerta de introducción (A), Recinto de preparación de muestras (B), columna STM/AFM (C). Válvula de aislamiento (D), mesa de acero inoxidable (E), sistema electrónico para las bombas de vacío (F), manipuladores de transferencia (G1 y G2), manipulador XYZ y rotación (H), cámara de aumento (I), monitor (J) y termómetro infrarrojo (L).

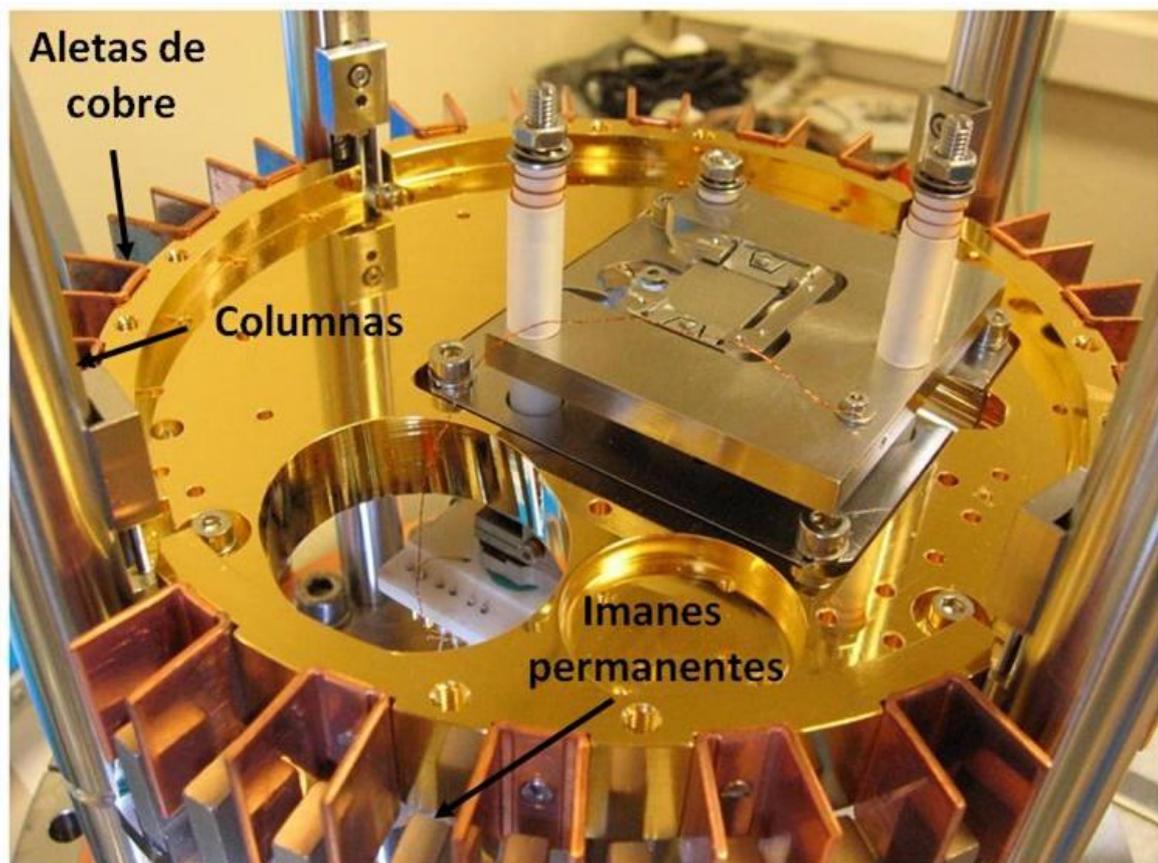
## 2.3 Amortiguación de las vibraciones

El microscopio está desacoplado del edificio gracias a dos dispositivos conectados en serie. Primero todo el conjunto del microscopio reposa sobre una losa de concreto, que está directamente fundido en el suelo. El segundo dispositivo está constituido por 6 soportes neumáticos anti vibraciones, colocadas en las patas de la mesa de acero inoxidable sobre el cual reposa el microscopio. Estos amortiguadores proporcionan una elevada deflexión y aseguran una excelente estabilidad.

También dos sistemas internos al microscopio permiten un aislamiento completo de las vibraciones.

El primero está compuesto de cuatro resortes fijados en la parte superior del recinto STM/AFM, que soportan el cabezal principal del microscopio, el cual está fijado a cuatro columnas. De esta manera se compensa las vibraciones verticales.

El segundo es una combinación de aletas de cobre que rodean el cabezal del microscopio (Figura 2.2). Estas aletas están intercaladas en una corona de imanes permanentes sin contacto entre ellos. Cuando el cabezal esta en movimiento (horizontal), una corriente es inducida en algunas de las placas de cobre por el campo magnético de los imanes (se trata de corrientes de Foucault), luego la fuerza resultante se opone al movimiento de las aletas y frena por tanto el movimiento del cabezal.



**Figura 2.2** Cabezal principal del microscopio. Las aletas de cobre están colocadas entre los imanes permanentes.

## 2.4 Recintos o ambientes UHV

El conjunto de piezas que componen la estructura del microscopio son de acero inoxidable, la justificación del uso de este material es por su bajísima reactividad. Por tanto, presenta una fuerte resistencia a la corrosión gracias a la tasa de cromo presente y una gran resistencia mecánica. El contenido de cromo, muy reactivo y particularmente oxidable, puede parecer absurdo, pero su óxido, en presencia de Hierro o Níquel es capaz de detener totalmente la corrosión que se forma en la superficie de la aleación, formando una capa pasiva hermética.

Como podemos ver en la Figura 2.3, las bridas que permiten acceder al interior de cada recinto son de acero inoxidable igualmente. Para ser herméticos, las juntas metálicas deben apretarse siguiendo un método particular.

La junta es un anillo de cobre de alta pureza (que será cambiada en cada apertura). El interior de cada brida posee una hoja afilada (cuchilla) que aplastará al cobre al apretarse. Por tanto, la unión está compuesta de acero inoxidable aplastando un metal más suave, asegurando un sellado óptimo.

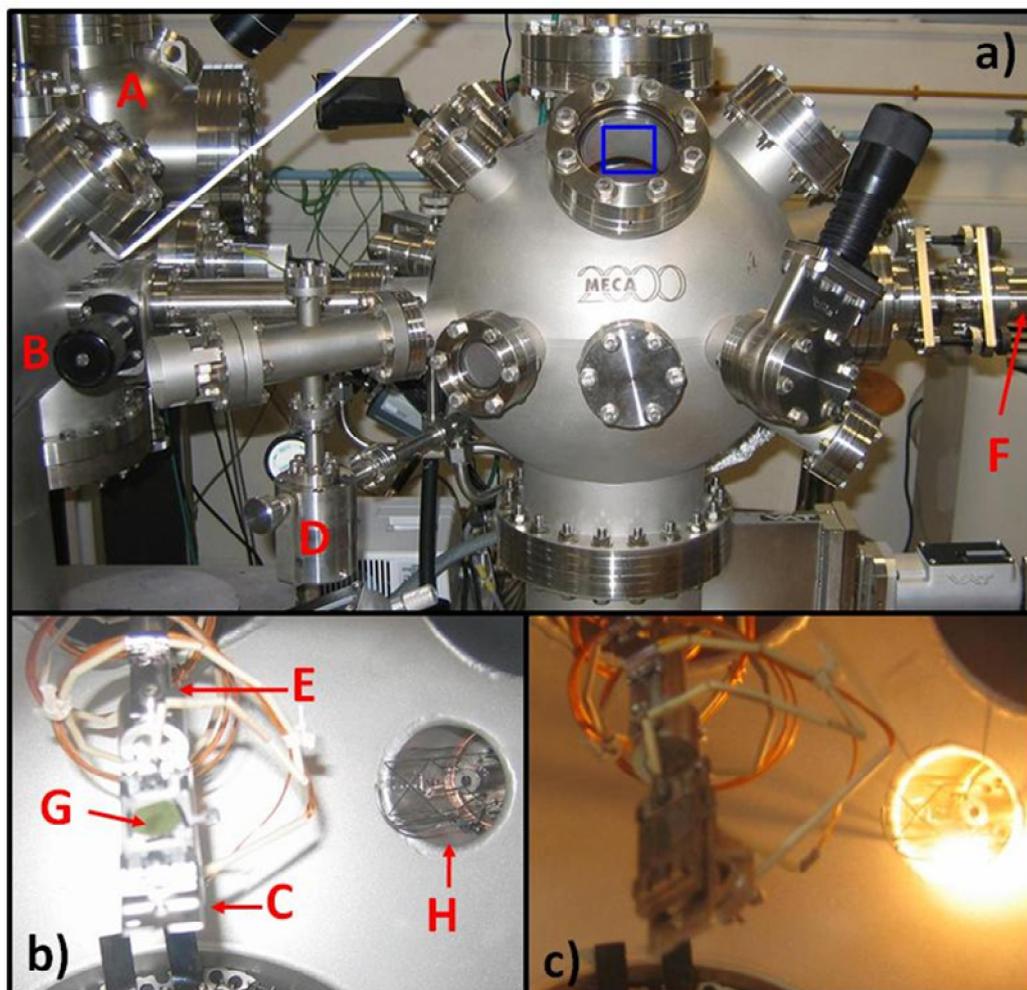
De esta manera, todas las válvulas están diseñadas para trabajar en UHV y cada una posee igualmente su propio sistema de cuchillas.



**Figura 2.3** Bidas de acero inoxidable.

## 2.5 Recinto de preparación de muestras

El recinto de preparación de muestras (Figura 2.4) está separado de la columna STM/AFM (A) por una válvula de aislamiento (B). Gracias a este dispositivo, la columna STM/AFM del microscopio está protegida de contaminaciones inherentes a la preparación de muestras. Por razones evidentes de limpieza, todos los objetos que entran en microscopio están preparados específicamente para trabajar en ultra vacío.



**Figura 2.4** (a) Recinto de preparación de muestras, que está formado por el calentador térmico (C), el dispositivo de ionización y aceleración (D) de los átomos de argón para las operaciones de bombardeo iónico, el manipulador (E) y la caña de transferencia (F) permiten la manipulación de la muestra (G) en vacío. También se muestra el interior del recinto, a través de la ventana encerrada en recuadro azul, con el indicador de presión Bayard-Alpert (H) apagada (b) y encendida (c), para medir la presión en el interior.

Este recinto está equipado de un calentador térmico por bombardeo de electrones y de un cañón de iones.

El calentador (C) está compuesto de una resistencia (alambre de tungsteno) y un cilindro Wehnelt, encima de la cual se coloca la muestra. La configuración de este sistema se describe en detalle en el capítulo 4, también se dispone de una termocupla y un pirómetro para medir la temperatura, no mostrados en la imagen.

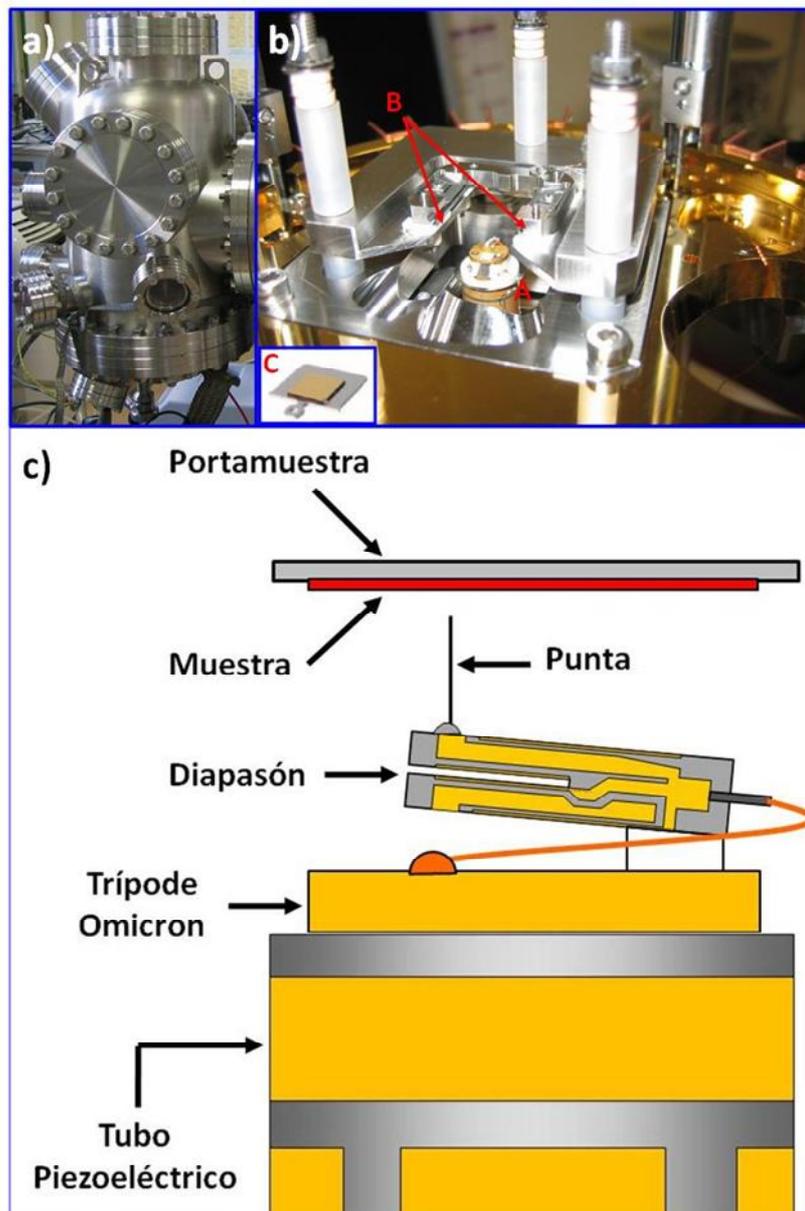
Una botella de argón está conectada a un dispositivo de ionización en (D). Los átomos de argón son sometidos a un fuerte campo eléctrico hasta formar un plasma iónico y los iones son enseguida acelerados. Las operaciones de transferencia (puntas y muestras) son realizadas por medio de manipuladores (E) y cañas de transferencia (F).

## 2.6 Cabezal STM/AFM

El cabezal STM/AFM (Figura 2.5b) es el elemento central del microscopio y se encuentra en el interior de la columna STM/AFM (Figura 2.5a). Un software [45] permite desplazar el tubo piezoeléctrico completo en tres direcciones, mediante motores piezoinerciales, cuyo paso es típicamente del orden de centenas de nanómetros (para este sistema  $\sim 200\text{nm/paso}$ ). Para una aproximación más fina, los desplazamientos (X, Y, Z) de la punta hacia la superficie son realizadas gracias a un tubo piezoeléctrico, donde uno de sus extremos (A) aparece en la figura 2.5b. La punta cuyo soporte es magnético está bloqueada en su recepción en la extremidad del tubo piezoeléctrico por la presencia de un imán permanente. La parte inferior del cabezal presenta dos deslizadores laterales (B) para recoger las placas porta muestras (C). La muestra es por tanto colocada boca abajo como es ilustrada en la figura 2.5c. Finalmente las señales de control de los motores piezoinerciales, del tubo piezoeléctrico y los datos fundamentales, corriente de túnel y tensión de polarización, son recogidas y almacenadas para su posterior tratamiento.

A continuación se muestran las características piezoeléctricas del Tubo Escaneador de este sistema:

Piezo	Sensibilidad (nm/V)	Máximo rango de escaneo ( $\mu\text{m}$ )	Voltajes máximos para X, Y y Z
X, Y	30	7.8	$\pm 130\text{V}$ a $T \leq 40^\circ\text{C}$
Z	10	2.6	



**Figura 2.5** a) Columna STM/AFM. b) Cabezal STM/AFM. c) Vista lateral del cabezal.

# Capítulo 3

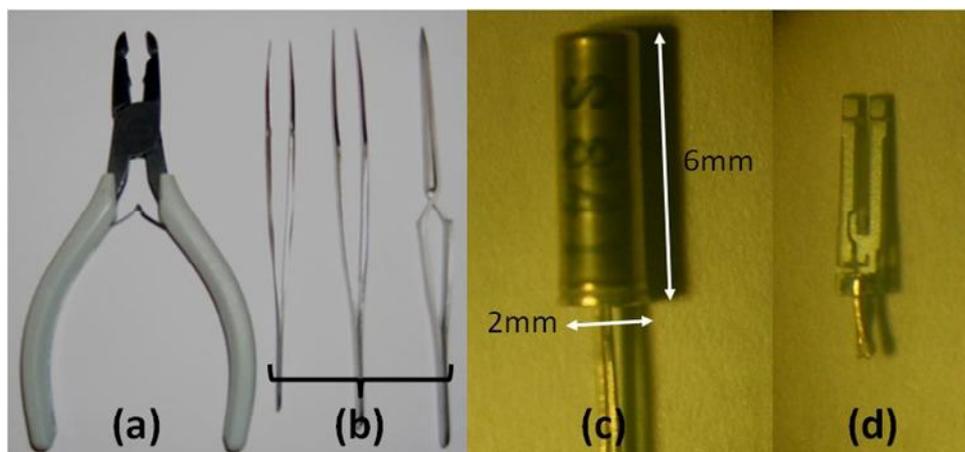
## Preparación de Sondas

### 3.1 La sonda STM/AFM

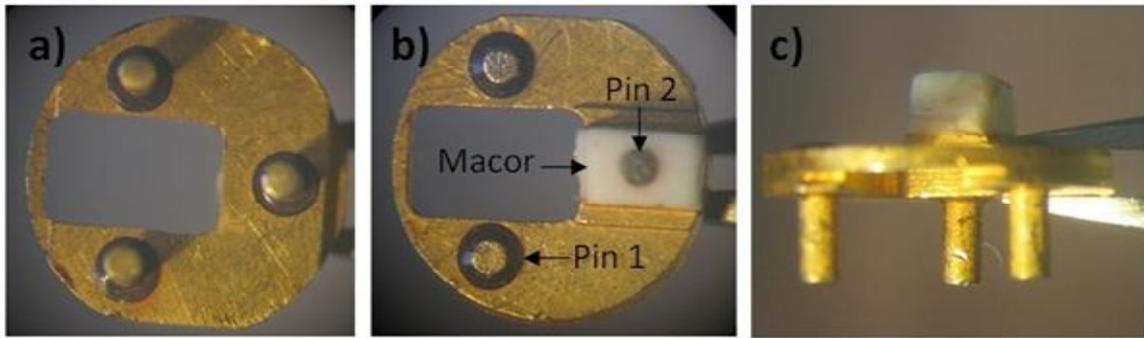
Un diapasón piezoeléctrico de CITIZEN AMERICA (CFS206-32.768-KDZF-UB, Case metálico) con una frecuencia de resonancia libre de 32768Hz fue usado como sonda de exploración en este trabajo. Este diapasón piezoeléctrico, es un dispositivo electrónico hecho de cuarzo, que se vende comercialmente y viene encapsulado [46].

El **primer paso** consiste en quitar la cápsula metálica que lo protege con ayuda de un alicate de boca semirredonda con cuchilla (Figura 3.1a). Las Figuras 3.1c y 3.1d muestran al diapasón encapsulado y completamente desnudo respectivamente. A partir de este punto hacemos uso de guantes sanitarios y pinzas especiales (Figura 3.1b) para facilitar la manipulación del diapasón. Luego éste es sumergido en un recipiente con isopropanol y llevado a ultrasonido por 15 minutos para remover cualquier partícula depositada en su superficie. Finalmente es secado bajo un flujo de Nitrógeno gaseoso, con este procedimiento se obtiene un diapasón completamente limpio y listo para usarse.

El **segundo paso** consiste en fijar el diapasón al trípode Omicron (Soporte del diapasón, Figura 3.2), el cual ha sido adaptado para recibir al diapasón.



**Figura 3.1** a) Alicata de boca semirredonda con cuchilla. b) Pinzas de manipulación. c) Diapasón encapsulado. d) Diapasón no encapsulado.



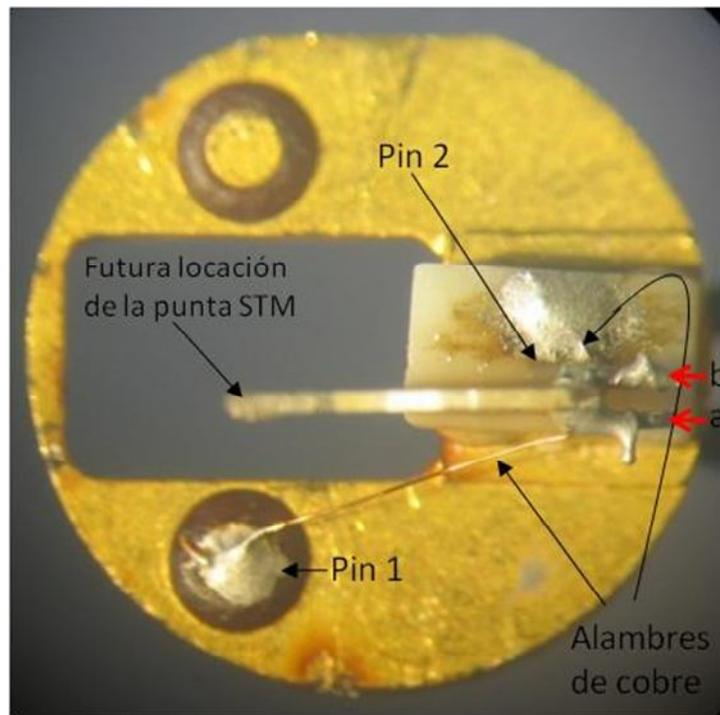
**Figura 3.2** Vistas inferior (a), superior (b) y lateral (c) del trípode Omicron.

Antes de ello el trípode Omicron y el soporte del trípode son sumergidos en un recipiente con etanol y llevados a ultrasonido por 15 minutos, luego son llevados al horno a 120°C por 5 minutos. De esta manera tenemos nuestras piezas secas y libres de cualquier suciedad que pueda contaminar el interior del Microscopio cuando sean introducidos y llevados a ultra alto vacío (UHV, en inglés).

Luego, un brazo del diapasón es pegado sobre la pieza de Macor del trípode Omicron con un pegamento aislante Epotek H77 [47] y después es llevado al horno a 120°C por 1 hora, con ello logramos un secado completo del pegamento y la fijación mecánica de este resonador. Con esta configuración tenemos un brazo fijo y el brazo opuesto libre para moverse.

El **tercer paso** trata de conectar los bornes ‘a’ y ‘b’ del diapasón (los cuales están conectados a sus electrodos) con los pines ‘1’ y ‘2’ del trípode Omicron. Para ello, el borne ‘b’ del diapasón, es conectado al pin ‘2’ del trípode con la ayuda de un alambre de cobre muy fino ( $\phi=50\mu\text{m}$ ) y pegado con plata conductora Epotek H21D [48]. La misma operación es hecha para el borne ‘a’ que hace contacto con el electrodo que se encuentra en extremo del brazo superior del diapasón, para la futura punta STM; este borne es conectado al pin ‘1’ del trípode Omicron. Se usaron alambres de cobres limpios sumergidos en etanol, sometidos a ultrasonido y secados con aire purificado. Luego, todo el conjunto (Diapasón-Trípode) es llevado al horno a 140°C por 1 hora, con ello logramos un secado completo del pegamento. Terminado lo anterior, se realizan pruebas de conductividad con la ayuda de un Multímetro para verificar fallas de conexión.

La figura 3.3 muestra el diapasón luego de culminar esta etapa. Los pegamentos usados son compatibles para trabajar en condiciones de UHV.



**Figura 3.3** Trípode Omicron con un diapasón fijado en posición horizontal con pegamentos Epoxy.

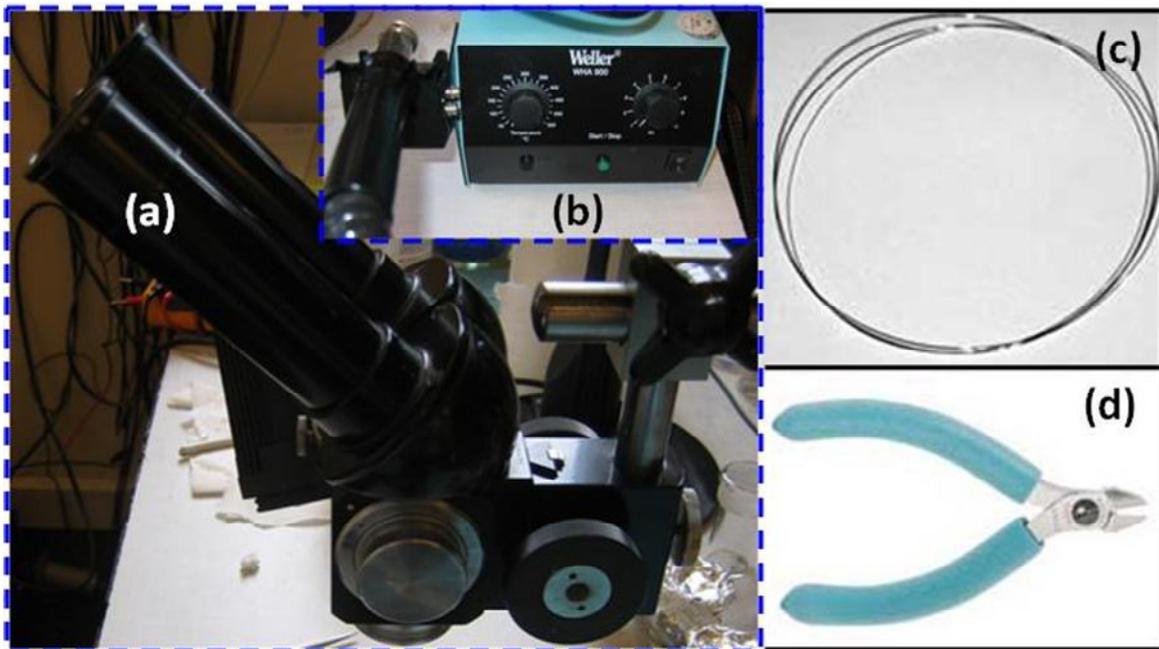
## 3.2 Pegado de la punta STM

Aquí se usaron pinzas micrométricas (microposicionadores X, Y, Z y rotación) especiales durante la manipulación del pegado de la punta, un microscopio binocular de varios aumentos (6, 10, 16, 25 y 40) y una fuente de aire caliente a 350°C (Figuras 3.4a y 3.4b). Para la punta, usamos un alambre de Pt/Ir de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro (Figura 3.4c), el cual es cortado mecánicamente una longitud de 5mm aproximadamente con un alicate especial de corte (Figura 3.4d).

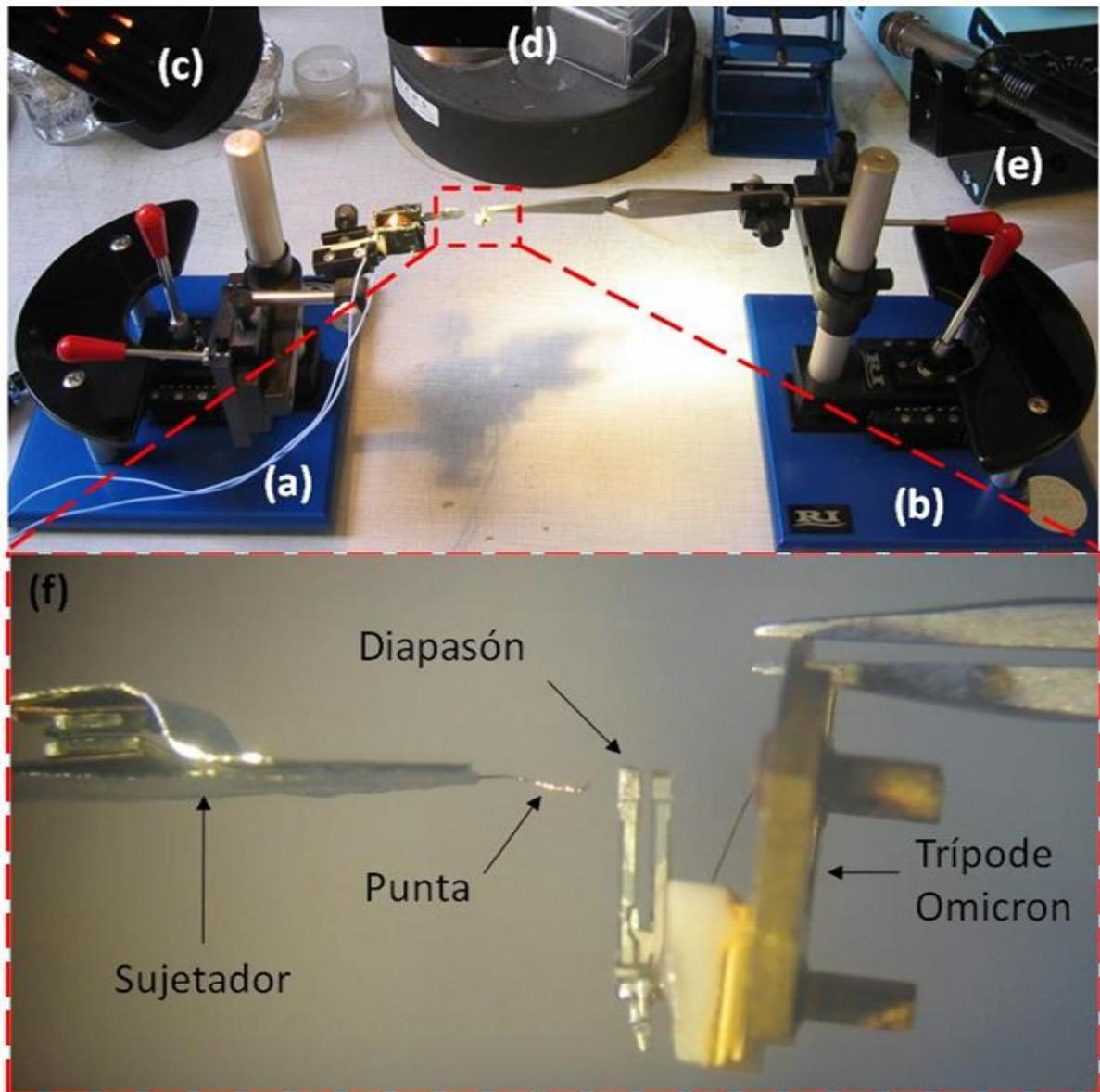
Luego, la punta es colocada en un recipiente con etanol, llevada a ultrasonido durante 15min, para remover las impurezas en su superficie y secada con aire purificado. Después la punta y el trípode Omicron son dispuestos como se muestra en la figura 3.5f y se procede a pegar la punta a un electrodo del brazo libre del diapasón, colocando una pequeña cantidad de pegamento conductor Epotek H21D en la unión de contacto.

Para secar el pegamento in-situ, usamos la fuente de flujo de aire caliente enfocando la zona de contacto, en esta parte hay que evitar la difusión del pegamento conductor en los electrodos vecinos y así no tener un cortocircuito. Este paso es crítico y se requiere mucho cuidado.

Finalmente, para un buen secado del pegamento, dejamos el diapasón en el horno a 120°C durante 1 hora y después se realizan pruebas de continuidad entre la punta y el Pin 1 del Trípode Omicron. La figura 3.5 (parte superior) muestra los equipos usados para el pegado de la punta STM.



**Figura 3.4** a) Microscopio Óptico Binocular. b) Fuente de flujo de aire caliente, el cual posee un control de temperatura y otro de flujo. c) Alambre de Pt/Ir (80% Pt, 20% Ir). d) Alicata de corte de calidad, especial para obtener puntas STM mecánicamente.



**Figura 3.5** (a, b) Pinzas micrométricas. (c) Fuente de iluminación. (d) Objetivo del Microscopio Binocular. (e) Fuente de flujo de aire caliente. (f) Vista zoom de la imagen en recuadro rojo.

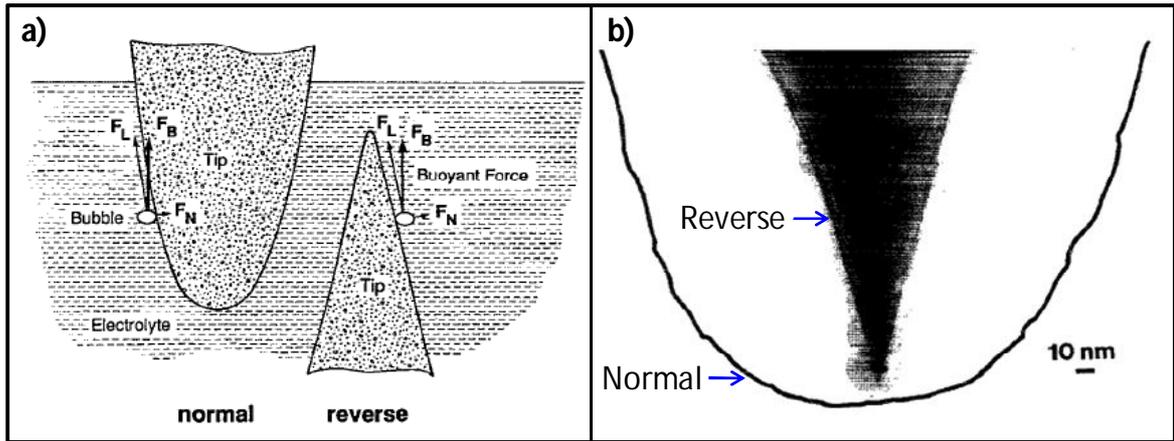
### 3.3 Fabricación de la punta STM

Se utilizaron puntas de Platino/Iridio (80% Pt, 20% Ir) de diferentes diámetros 50  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  disponibles comercialmente. Donde el Iridio actúa como agente endurecedor del Platino, dándole rigidez mecánica; esta aleación tiene la ventaja respecto a alambres de Tungsteno W, de ser inerte a la oxidación y resistente a la corrosión. Sin embargo, su costo es bastante caro, alcanzando los \$145, 1m de alambre de Pt/Ir de 250  $\mu\text{m}$  de diámetro [49].

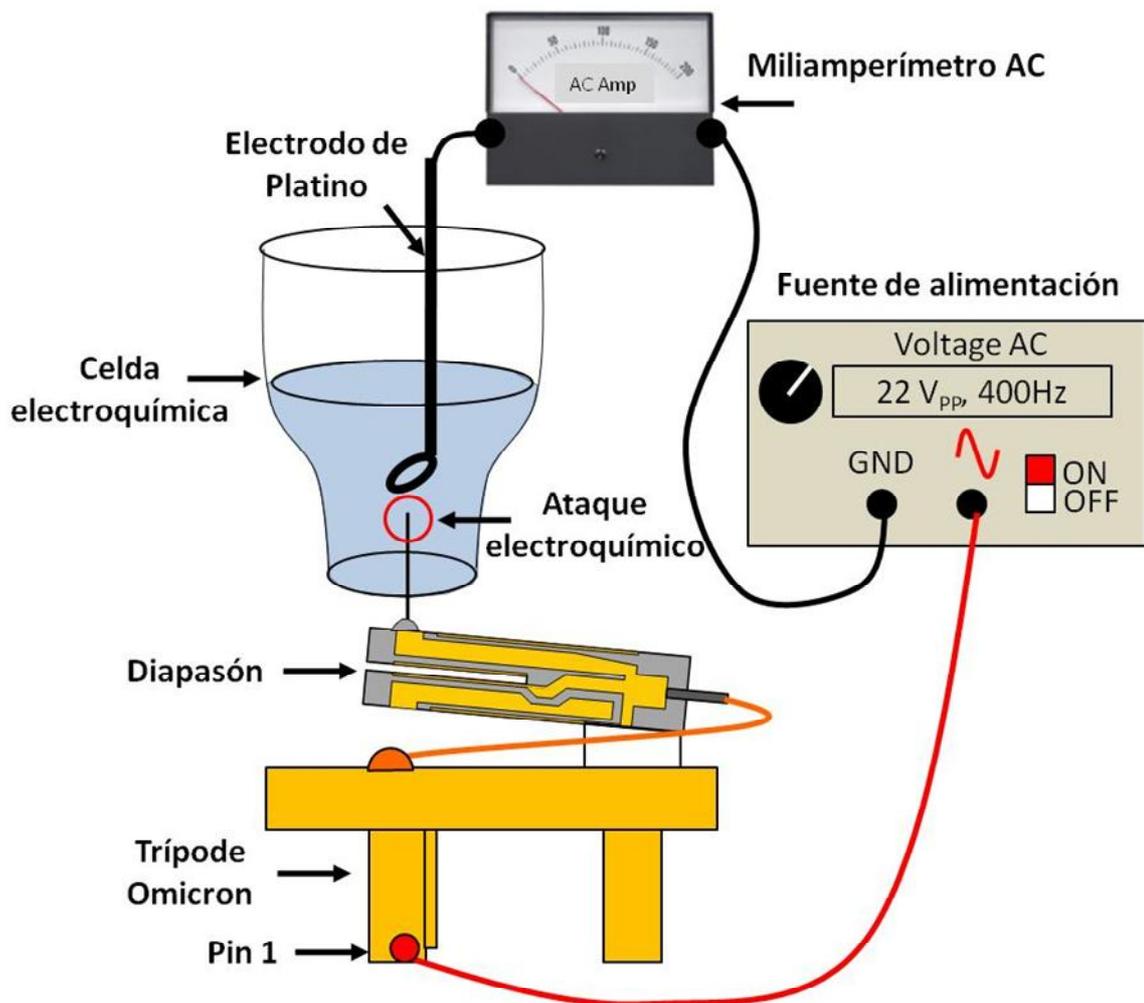
#### Procedimiento electroquímico

Se utilizó un método simple y reproducible [50] de ataque electroquímico para obtener puntas muy agudas (con radios de curvatura  $\sim 10\text{nm}$ ). La calidad de la punta es crítica cuando se trabaja en modo AFM para obtener la resolución atómica, en el caso del STM no lo es necesariamente. Para la punta se usó un alambre de Pt/Ir de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro, el cual ha sido eléctricamente conectado a un electrodo del brazo libre del diapasón. Para ello se usó el ataque electroquímico inverso propuesto por M. Fotino [51], la cual consiste en realizar el ataque con la punta hacia arriba como se muestra en la figura 3.6a; donde la componente tangencial  $F_L$  de la fuerza de empuje  $F_B$  mueve las burbujas formadas a lo largo de la superficie de la punta y la componente normal  $F_N$ , las presiona contra la superficie en el ataque electroquímico ‘Normal’ (izquierda) y las aleja de ésta en el ataque electroquímico ‘Inverso’ (derecha). El efecto inhibitor del flujo de burbujas en el ataque por encima de la superficie es mayor en el ataque normal que en el ataque inverso. Fotino menciona que el ataque electroquímico con la orientación de la punta hacia arriba es mayor en puntos alejados del ápice de la punta, resultando en un afinamiento de la punta. La figura 3.6b muestra dos perfiles dos puntas de tungsteno obtenidas por diferentes procesos de ataque, con radios de curvatura entre (0.5-1) nm para el ataque inverso y de 100 nm para el ataque normal.

La solución electrolítica empleada fue la siguiente: 5g  $\text{CaCl}_2$ , 30ml  $\text{H}_2\text{O}$  y 2ml Acetona. La disposición del sistema se muestra en la figura 3.7, donde se usaron como electrodos la misma punta STM y como contraelectrodo un alambre de platino ( $\phi \sim 2\text{mm}$ ).



**Figura 3.6** a) Representación esquemática del movimiento de burbujas en el ataque electroquímico ‘Normal’ e ‘Inverso’ bajo un voltaje AC. b) Perfil de dos puntas de tungsteno obtenidas por ataques electroquímicos diferentes.



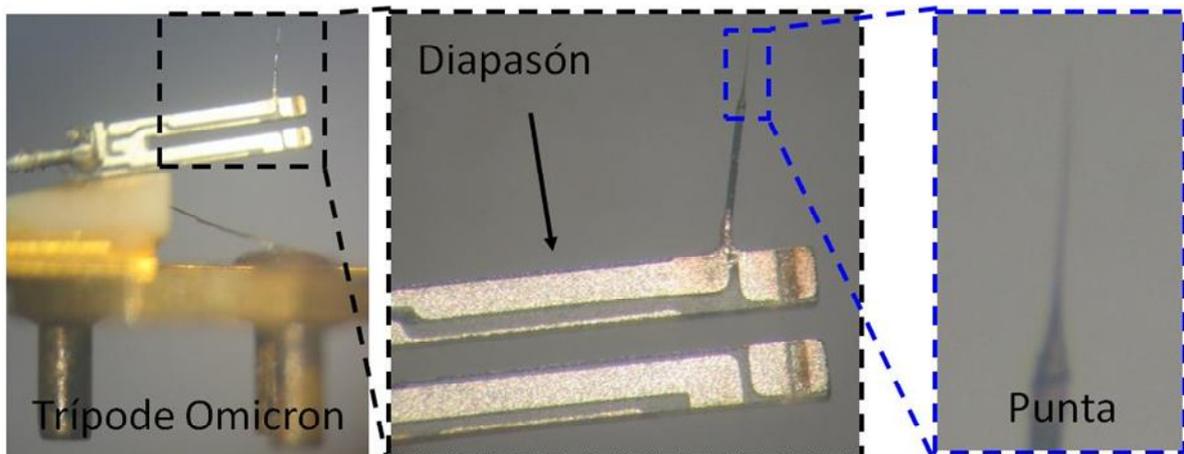
**Figura 3.7** Configuración de ataque electroquímico usado para la fabricación de puntas STM.

El proceso de ataque electroquímico está basado en dos pasos:

El **primer paso** consiste en sumergir la punta ~2mm en la solución electrolítica y después aplicar un voltaje alterno ( $22V_{PP}$  a 400Hz) estacionario entre los electrodos. Este proceso para automáticamente cuando el extremo superior de la punta es cortada en la interface aire-solución electrolítica.

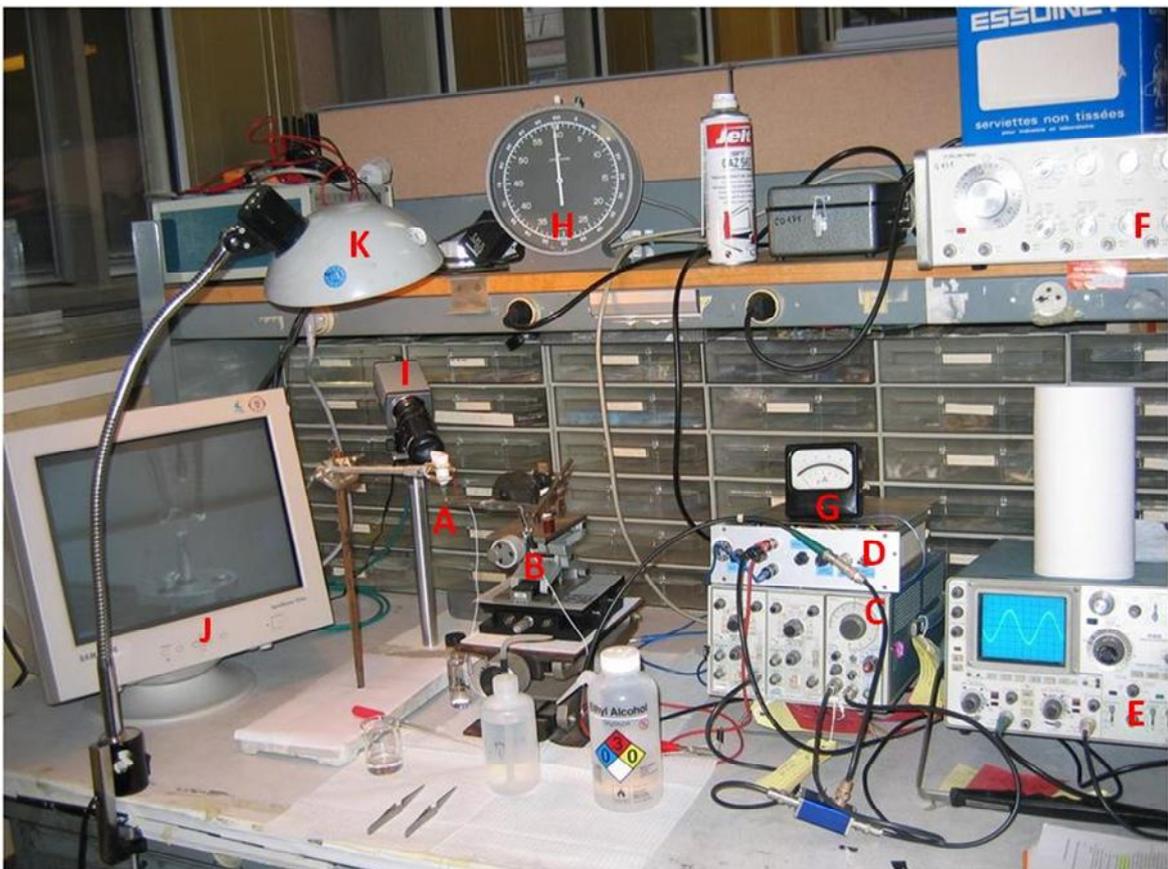
Luego se sumerge la punta ~2mm para dar lugar al **segundo paso**, el cual es un ataque más riguroso, hecho por un número de pulsos AC de 250ms de duración a una frecuencia de repetición de 1Hz. El proceso termina cuando la máxima corriente AC registrada por el miliamperímetro cae a un 20% de su valor inicial, esto tomó un tiempo entre 3-4 minutos. Después la sonda es sumergida en etanol y sometida a ultrasonido por 15min para remover el solvente que se adhiere a la superficie y finalmente es secada en un horno a  $120^{\circ}C$  durante 5 minutos. Así logramos obtener una sonda lista para ser introducida en el microscopio.

Finalmente hemos logrado fabricar nuestra primera sonda de exploración por este procedimiento y se muestra en la figura 3.8.



**Figura 3.8** Sonda del Microscopio STM/AFM con una punta de Pt/Ir pegada en uno de sus brazos vibrantes.

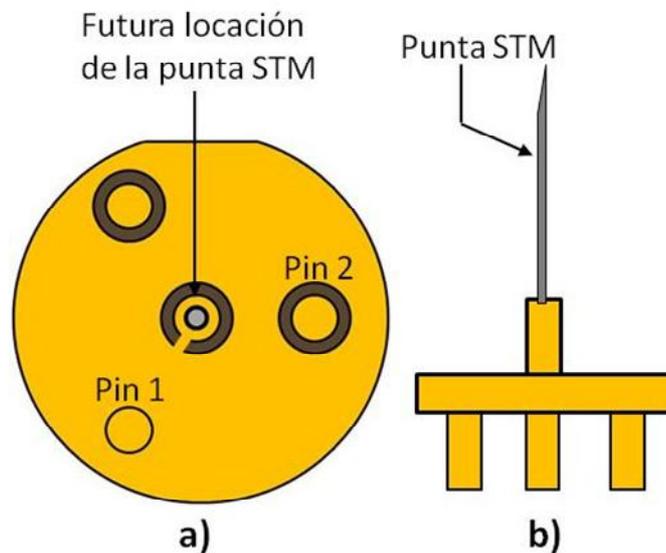
El equipo usado para la fabricación de la punta STM por ataque electroquímico se muestra en la figura 3.9, donde se muestra la celda electroquímica (A), el posicionador XYZ (B) que desplaza la sonda, el generador de voltaje sinusoidal (C) y el osciloscopio (E) para observar las señal de voltaje aplicado en la celda electroquímica. 'F' es otro generador de voltaje, el cual se ajusta a pulsos de tensión de frecuencia 1Hz y ancho de pulso 250ms y, servirá para sincronizar la señal sinusoidal proveniente del generador 'C' por medio del disparador de 'Schmitt' que posee 'C'; la señal de salida pasa por el amplificador de voltaje y corriente (D) para después aplicar la señal de voltaje proveniente de 'D' directamente a la celda electroquímica 'A'. Se dispone de un miliamperímetro 'G' que sirve como referencia para saber cuándo hay que detener el ataque electroquímico y se disponen de un cronómetro 'H' para medir el tiempo que dura el ataque. También se ha adaptado una cámara de aumento 'I', un monitor 'J' y una lámpara de iluminación 'K' para la observación del ataque.



**Figura 3.9** Equipo usado en la fabricación de puntas STM por ataque electroquímico.

## Procedimiento mecánico

Existe una forma muy sencilla de preparar puntas afiladas "atómicamente agudas", cuando el microscopio trabaja sólo en modo STM. Para ello, tomamos un alambre delgado de Pt/Ir ( $\phi \cong 250\mu m$ ), luego un extremo del alambre es soldado al pin central del trípode Omicron (usado para STM, Figura 3.10a) usando un equipo de 'soldadura por punto'; mientras el otro extremo es sujetado en un ángulo agudo (20-30)° con una tijera metálica y cortado mecánicamente. La sonda STM obtenida mecánicamente se muestra en la figura 3.10b y está lista a usarse.



**Figura 3.10** a) Vista frontal del trípode Omicron usado para trabajar sólo en modo STM.  
b) Vista lateral de la sonda STM: Punta soldada en el trípode y cortada mecánicamente.

# Capítulo 4

## Preparación de Muestras

Las muestras utilizadas en Microscopía de Efecto Túnel son normalmente metales, semimetales o semiconductores. La preparación de superficies consiste en someter a un proceso térmico estas muestras antes de su análisis con el microscopio STM/AFM, con esto logramos dos cosas: la desorción de impurezas que se encuentran en la superficie y la reorganización de átomos por difusión superficial cuando la superficie presenta asperezas nanométricas, para el caso de muestras metálicas.

Luego de terminar este proceso, obtenemos una superficie propia que presenta terrazas planas y forma escalonada. Cabe mencionar que el proceso de calentamiento que se use, puede conducir a la sublimación de algunas zonas de la superficie.

En este trabajo se usaron dos procesos térmicos:

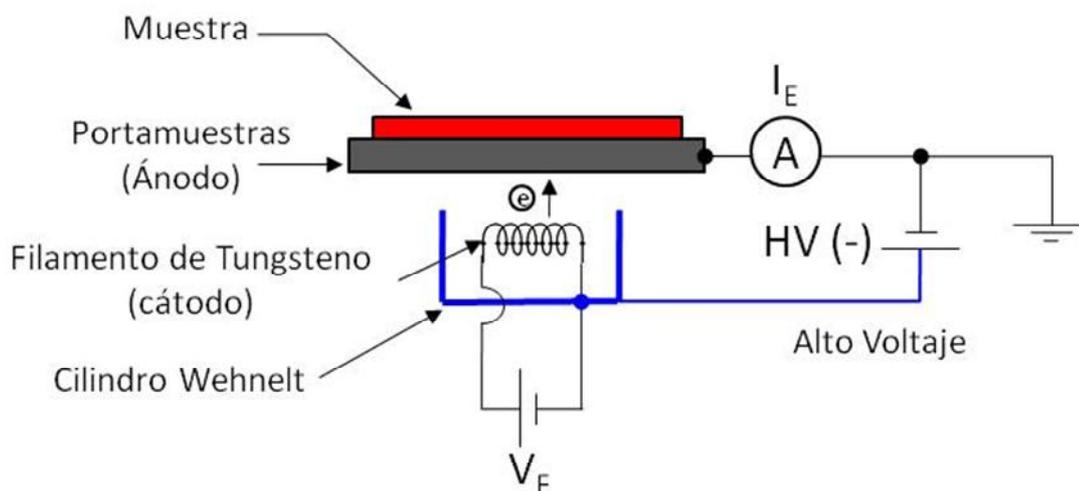
### 4.1 Emisión termoiónica

A temperatura ambiente los electrones en los metales sólidos tienen gran movilidad, y pueden moverse con gran facilidad de un átomo a otro, pero cuando por un filamento metálico, circula una corriente de suficiente intensidad, se consigue proporcionar a los electrones suficiente energía térmica para vibrar con mayor frecuencia y sobrepasar la barrera energética (Función de trabajo) para separarse del metal. Estos electrones tienden a volver al metal del que se han separado, ya que cada vez que un electrón es emitido por el metal, este último adquiere una carga positiva de magnitud igual a la carga negativa del electrón que ha sido emitido. Muchos metales no soportan durante mucho tiempo la temperatura necesaria logrando deteriorarse. El Tungsteno (W), sin embargo, tiene una temperatura de fusión suficientemente alta ( $3650^{\circ}\text{C}$ ), lo que permite que el material soporte temperaturas elevadas (Entre  $2600^{\circ}\text{C}$  y  $3000^{\circ}\text{C}$ ) por un tiempo mayor y por tanto, es el material elegido para emisores termoiónicos.

## 4.2 Bombardeo de electrones

Los electrones emitidos del filamento de tungsteno (cátodo) son acelerados al ánodo a tierra (soporte de la muestra) debido al campo eléctrico existente entre el ánodo y el filamento, el cual tiene un extremo conectado al electrodo Wehnelt que se encuentra a un voltaje negativo de algunas centenas de voltios ( $\sim 800\text{V}$ ) respecto del ánodo. El cilindro Wehnelt tiene un efecto repulsivo sobre los electrones y permite localizar los electrones en el centro del ánodo. Los electrones colisionan con la superficie metálica inferior del portamuestra, evitando así dañar la superficie de la muestra a calentar. Con esto logramos un calentamiento debido al intercambio de energía que ocurre durante la colisión.

La figura 4.1 muestra la configuración usada para el calentamiento, donde  $V_F$  es el voltaje aplicado al filamento para producir la emisión termoiónica,  $HV$  es la diferencia de potencial negativo, aplicado entre el cátodo y el ánodo y,  $I_E$  es la corriente de emisión generada.



**Figura 4.1** Diagrama esquemático del proceso de calentamiento por emisión termoiónica y bombardeo de electrones.

# Capítulo 5

## Simulador STM

Este Simulador STM es usado para familiarizarse con el controlador NANONIS y sirve como entrenamiento antes de operar el STM con este controlador. También se puede utilizar para enseñar a otras personas cómo utilizar el software sin la presencia del hardware.

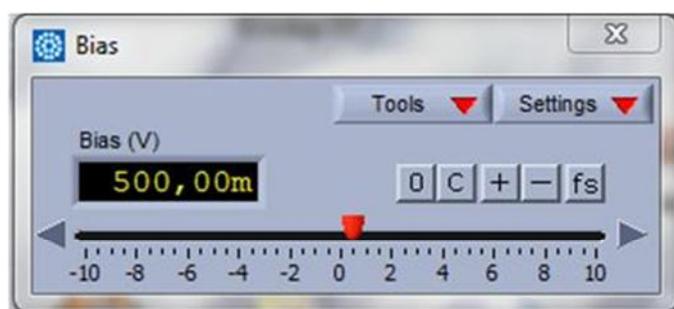
Otra aplicación que ofrece es que sirve como herramienta de enseñanza de uso general en el campo de SPM (Scanning Probe Microscopy). Los parámetros (Ganancia proporcional y Respuesta integral) que permiten optimizar el lazo de realimentación, los parámetros importantes de funcionamiento ( $I_{SP}$ ,  $V_{Bias}$ ,  $v_{Scan}$ , etc.) y los modos de adquisición de datos pueden ser aprendidos la primera vez que se inician en el campo de SPM.

La descripción de la instalación de este software de simulación se encuentra disponible en la página web de la empresa NANONIS [52].

Los módulos principales que son controlados por el simulador son:

### 5.1 Módulo Bias (Bias Module)

Este módulo es usado para configurar la tensión de polarización aplicada entre la punta y la muestra. Esto se hace escribiendo en la pantalla o utilizando el control deslizante. El rango de Voltaje por defecto es de +/-10V.



**Figura 5.1** Módulo de Control BIAS.

## 5.2 Lazo de retroalimentación Z (Feedback)

Este módulo se utiliza para controlar la corriente de referencia ( $I_{SetPoint}$ ), monitorear la posición instantánea Z del tubo piezoeléctrico y garantizar la protección de la punta ‘SafeTip’, la cual permite alejar la punta cuando la corriente túnel tome un valor límite y así evitar que la punta toque la superficie.

La corriente de referencia (Set Point), la ganancia proporcional y la respuesta integral (Time Constant) son ajustadas a valores que permiten un control estable del microscopio simulado. Estos controles se muestran en la figura 5.2.



Figura 5.2 Ventana del Controlador Z.

## 5.3 Control de Escaneo (Scan Control)

Este módulo permite definir la posición y tamaño del escaneo que se encuentra en la parte superior-izquierda de la figura 5.3. También podemos controlar la velocidad real de la punta sobre la superficie (Velocidad de escaneo), elegir la dirección de escaneo (hacia arriba o hacia abajo), fijar el número de píxeles, los cuales guardarán información de la topografía obtenida y otras operaciones que hacen que el control sea manejable fácilmente por el operador del microscopio.

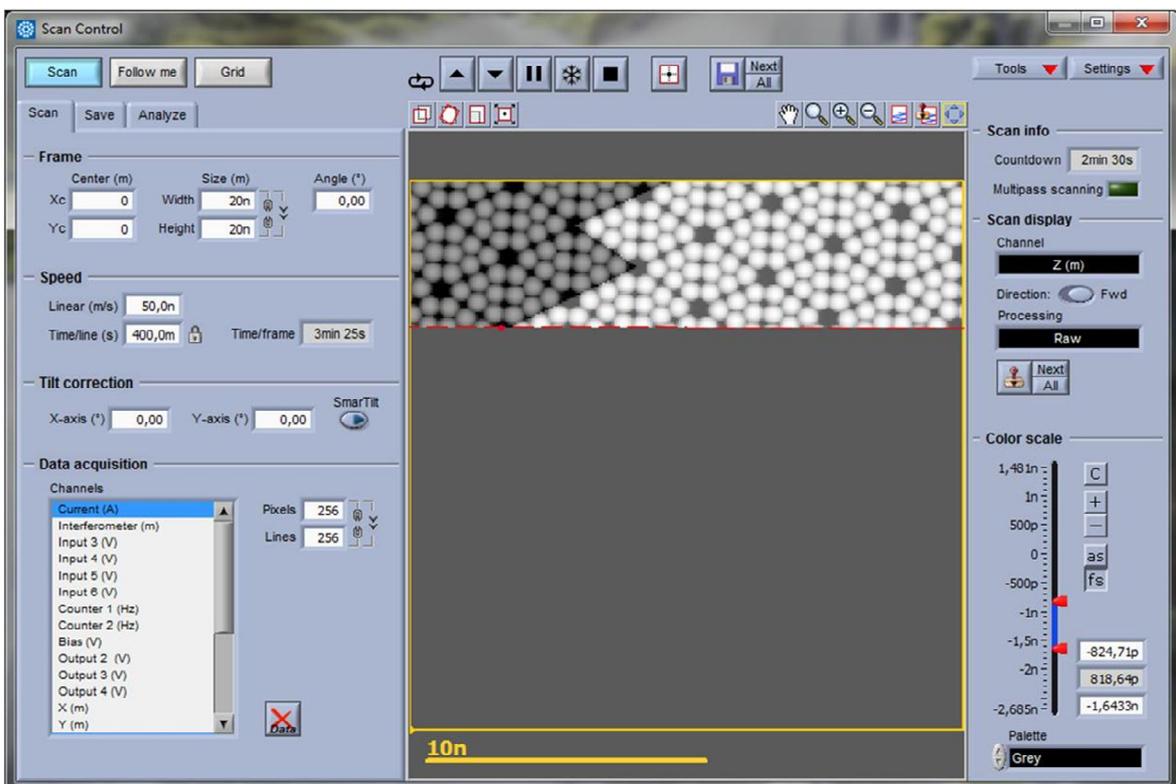


Figura 5.3 Módulo del Control de Escaneo.

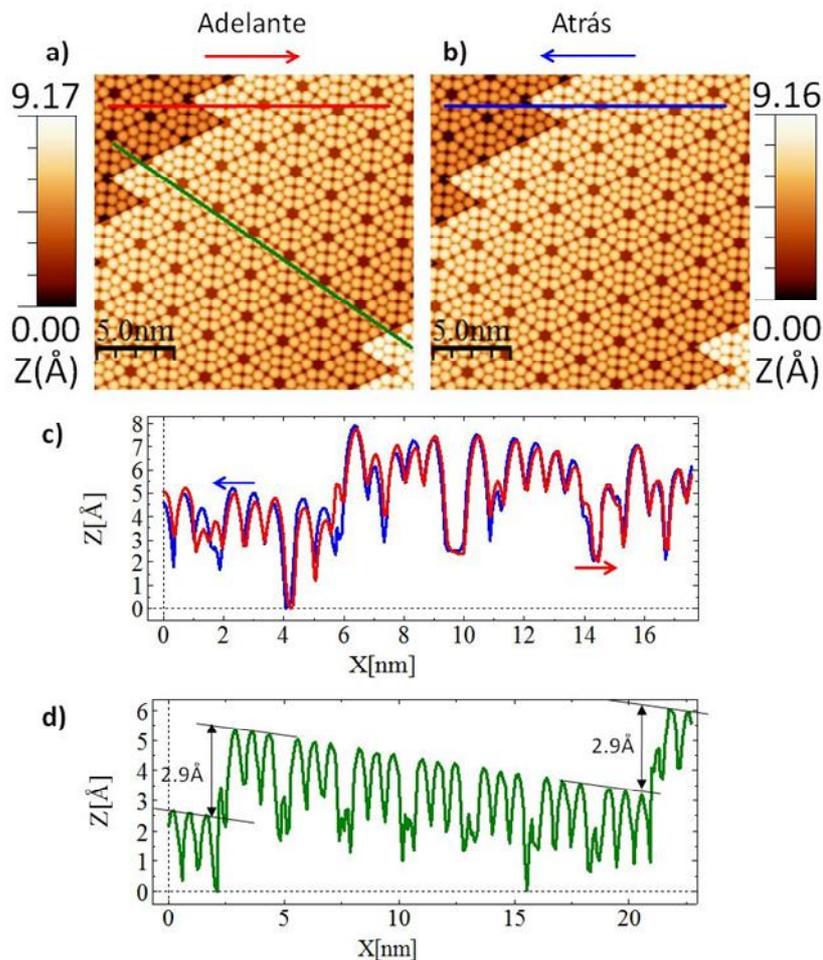
# Capítulo 6

## Resultados

### 6.1 Simulador STM

#### 6.1.1 Imagen STM del Silicio (111)

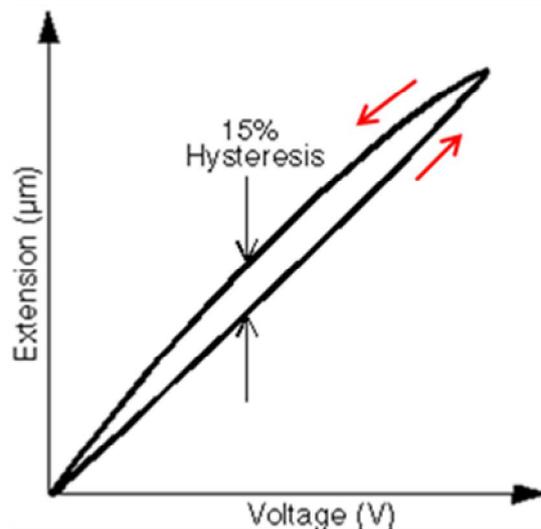
Las figuras 6.1a y 6.1b muestran imágenes STM del silicio (111) registradas cuando la punta barre la superficie en direcciones opuestas: Hacia adelante y hacia atrás respectivamente. Estas imágenes fueron obtenidas haciendo uso del simulador STM.



**Figura 6.1** (a, b) Imágenes STM del Si (111) obtenidas con el simulador, en direcciones opuestas de escaneo (hacia adelante y hacia atrás). c) Perfiles horizontales: hacia adelante (curva roja) y hacia atrás (curva azul). d) Perfil mostrando escalones atómicos en la superficie de Si (111).  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ , Área de escaneo:  $A=(20\times 20)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=50\text{nm/s}$ .

Dicha superficie presenta escalones atómicos. La Figura 6.1d muestra un perfil (curva en verde) donde se muestra que el escalón tiene una altura aproximadamente de 2.9Å. El tubo escaneador piezoeléctrico muestra un comportamiento de histéresis, este efecto se explica a continuación:

Comencemos aplicando un voltaje cero al tubo piezoeléctrico, luego aumentamos gradualmente este voltaje a un valor finito y finalmente disminuimos el voltaje hasta regresarlo a cero. Si graficamos la extensión de la cerámica en función de la tensión aplicada, la curva descendente no regresa sobre la curva ascendente ya que sigue una trayectoria diferente, como se muestra en la Figura 6.2. La histéresis del tubo escaneador es la razón de la separación máxima entre las dos curvas a la extensión máxima que un voltaje puede crear:  $\Delta Y/Y_{\max}$ .

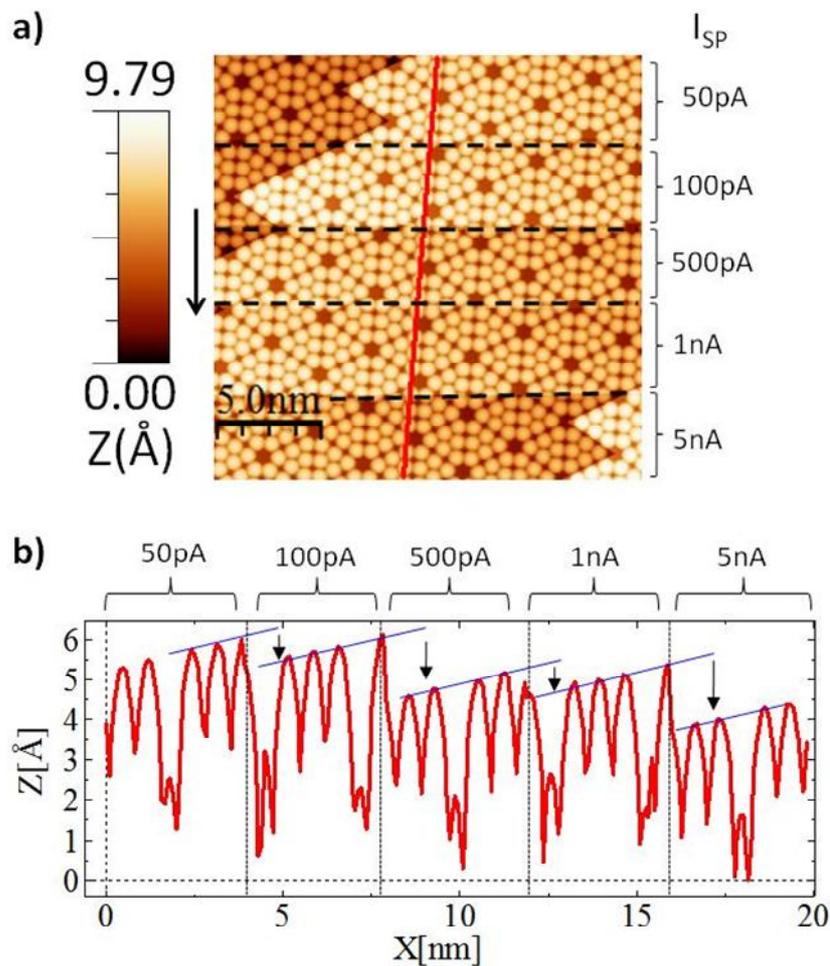


**Figure 6.2** Histéresis del Tubo Piezoeléctrico escaneador.

El efecto de histéresis es observado cuando se comparan los perfiles en la imagen STM del Silicio (Figura 6.1c), los cuales han sido tomados en direcciones opuestas: hacia adelante (curva en rojo) y hacia atrás (curva en azul).

### 6.1.2 Variación de la corriente túnel de referencia ( $I_{SetPoint}$ )

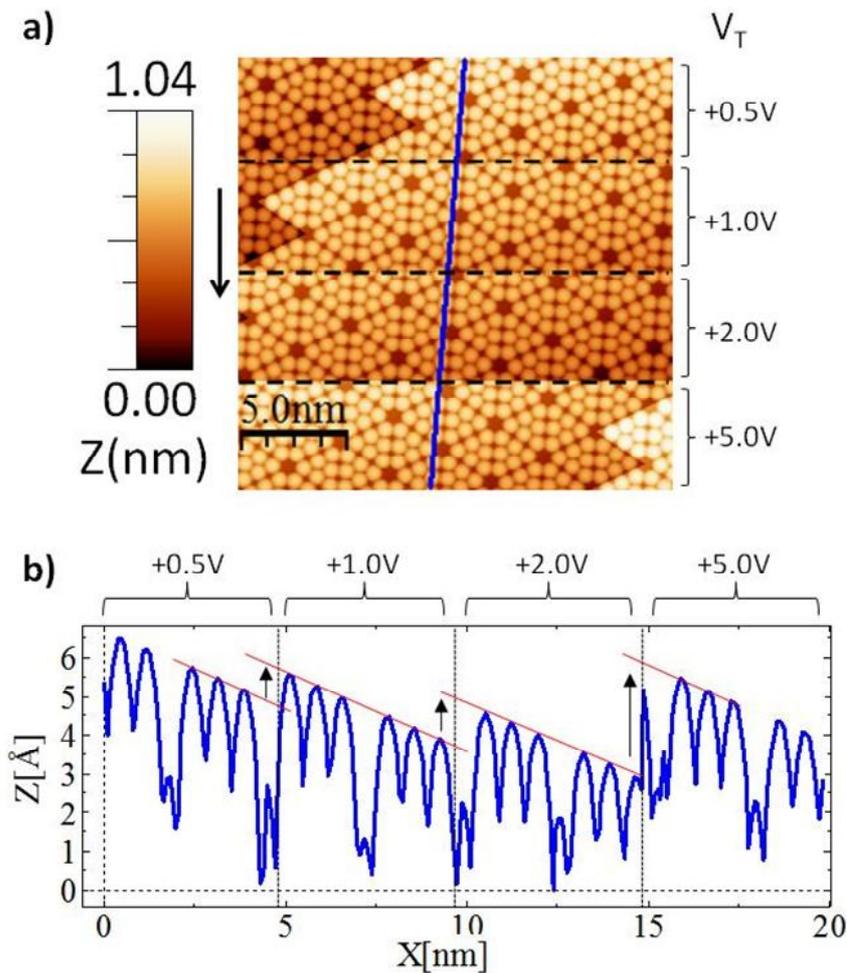
La figura 6.3a corresponde a una imagen STM del Si (111) que ha sido obtenida variando la corriente túnel de referencia ( $I_{SP}$ ) en instantes regulares de tiempo mientras se escanea la superficie; los parámetros: Voltaje Bias, zona y área de escaneo y, velocidad de escaneo fueron mantenidos constantes. La imagen STM está dividida en 5 secciones (separadas por líneas discontinuas) la cual ha sido registrada para diferentes valores de corriente túnel de referencia mientras la punta escanea la superficie. La figura 6.3b muestra un perfil (curva en rojo) que atraviesa cada sección, experimentando saltos hacia abajo (flechas negras), mientras la corriente túnel (SetPoint) aumenta.



**Figura 6.3** a) Imagen STM del Si (111) obtenida con el simulador STM, registrada para diferentes corrientes túnel de referencia. b) Perfil que muestra una aproximación de la punta hacia la superficie a medida que la corriente túnel aumenta.  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(20 \times 20) \text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=50\text{nm/s}$ .

### 6.1.3 Variación del Voltaje de polarización ( $V_{Bias}$ )

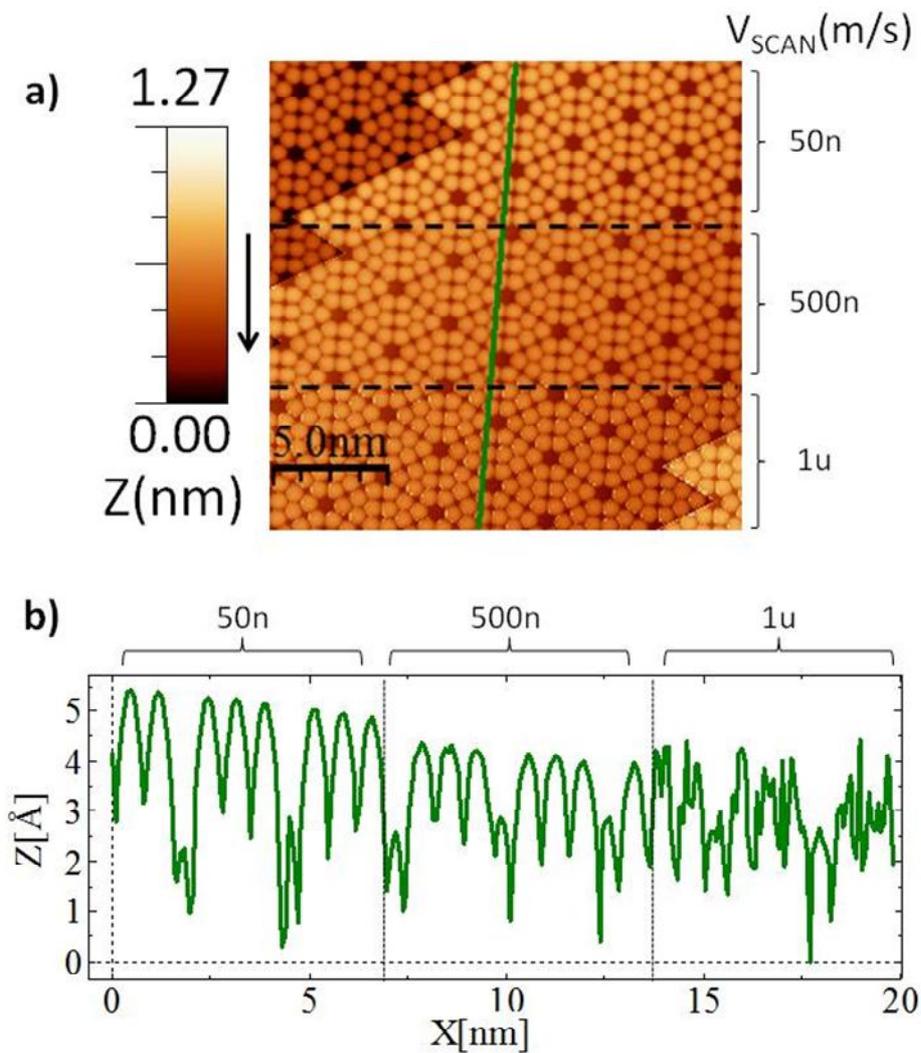
La figura 6.4a corresponde a una Imagen STM del Si (111) que ha sido obtenida variando el Voltaje Bias ( $V_T$ ) en instantes regulares de tiempo mientras se escanea la superficie; los parámetros: Corriente túnel de referencia ( $I_{SP}$ ), zona y área de escaneo y, velocidad de escaneo fueron mantenidos constantes. La imagen STM está dividida en 4 secciones (separadas por líneas discontinuas) y ha sido registrada para Voltajes Bias diferentes mientras la punta escanea la superficie. La figura 6.4b muestra un perfil (curva en azul) que atraviesa cada sección, experimentando saltos hacia arriba (flechas negras), mientras el Voltaje Bias ( $V_T$ ) aumenta.



**Figure 6.4** a) Imagen STM del Si (111) obtenida con el simulador STM, registrada para diferentes voltajes de polarización ( $V_{BIAS}$ ). b) Perfil que muestra un alejamiento de la punta desde la superficie a medida que el Voltaje Bias aumenta.  $I_T=100pA$ ,  $A=(20 \times 20) nm^2$ ,  $V_{SCAN}=50nm/s$ .

### 6.1.4 Variación de la velocidad de escaneo ( $V_{SCAN}$ )

La figura 6.5a corresponde a una Imagen STM del Si (111) que ha sido obtenida variando la velocidad de escaneo ( $V_{SCAN}$ ) en instantes regulares de tiempo mientras se escanea la superficie; los parámetros: Corriente túnel de referencia ( $I_{SP}$ ), Voltaje Bias, zona y área de escaneo fueron mantenidos constantes. La imagen STM está dividida en 3 secciones (separadas por líneas discontinuas) las cuales han sido registradas para cada velocidad de escaneo. La figura 6.5b muestra un perfil (curva en verde) que atraviesa cada sección, mostrando mayor inestabilidad a medida que aumentamos la velocidad de escaneo.



**Figure 6.5** a) Imagen STM del Si (111) obtenida con el simulador STM, registrada para diferentes velocidades de escaneo ( $V_{SCAN}$ ). b) Perfil que muestra una mayor inestabilidad a mayores velocidades de escaneo.  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(20\times 20)\text{ nm}^2$ .

## 6.2 Superficie de Grafito

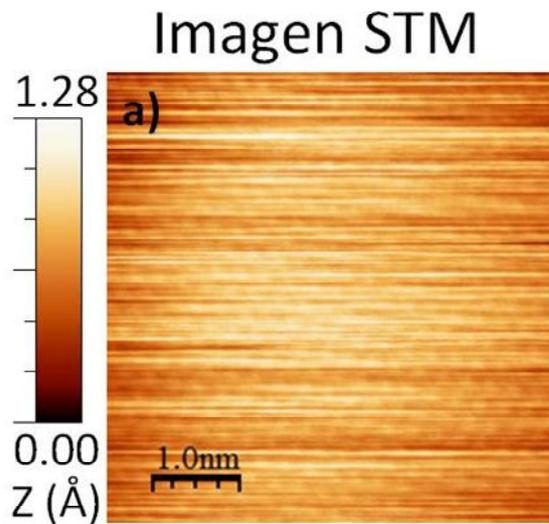
En este trabajo, presentamos la Imagen STM de una superficie de grafito (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite), la cual ha sido explorado con un Microscopio de Efecto Túnel. Este Microscopio trabaja en condiciones de ultra alto vacío (UHV), a temperatura ambiente. Usamos el software WSxM 5.0 (Nanotec Electronic, España) para la representación y análisis de los datos. También mostramos el efecto de la deriva térmica y mecánica del tubo piezoeléctrico que realiza el escaneo de la superficie cuando registra perfiles en direcciones opuestas de escaneo. Finalmente mostramos la Imagen STM del grafito y cómo cambia ésta cuando la corriente túnel de referencia y la tensión punta-superficie (Voltaje Bias) son modificados.

### 6.2.1 Imagen STM en modo Estático

**a) Preparación de la punta:** Tomamos un alambre de Pt/Ir (80% Pt, 20% Ir) disponible comercialmente, el cual tiene un diámetro de 250  $\mu\text{m}$ . La punta fue obtenida haciendo un corte oblicuo con una tijera metálica.

**b) Preparación de la muestra:** La muestra de grafito, fijada a un soporte metálico (portamuestra), fue obtenida de la siguiente manera: Se coloca una cinta adhesiva en la superficie de la muestra y luego se retira la cinta, proceso conocido como 'cleavage', en inglés, de esta manera tenemos una superficie propia de grafito en la muestra. Inmediatamente la muestra es transferida en la cámara de análisis UHV del Microscopio ( $P \cong 10^{-10}$  mbar).

La figura 6.6 muestra una imagen STM de grafito, registrado en modo corriente constante. En la imagen que presentamos se ha removido el plano constante de background y ha sido obtenida cuando la punta STM barre la superficie en una sola dirección.



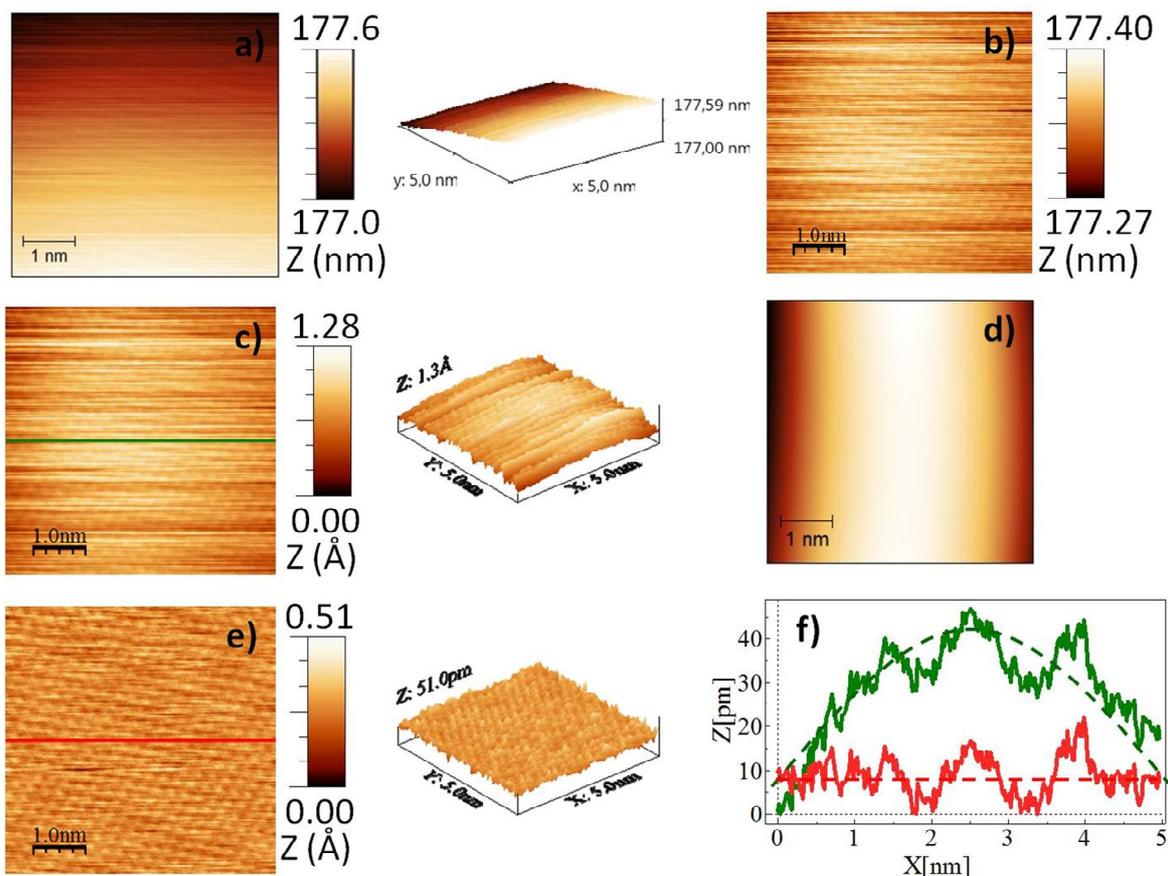
**Figura 6.6** Imagen STM experimental del grafito (HOPG).  
 $I_T=200\text{pA}$ ,  $V_T=+300\text{mV}$ ,  $A=(5\times 5)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ .

## 6.2.2 Tratamiento de imágenes

El tratamiento de imágenes STM se desarrollo con el software WSxM 5.0 de la empresa Nanotec Electronic [53].

### a) Operaciones: Plano Global y Aplanar (Global Plane and Flatten)

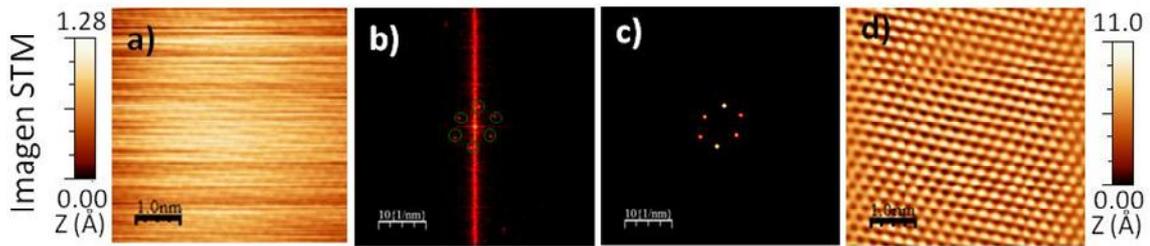
La operación ‘Plano Global’ corrige cualquier inclinación debido al ángulo punta-superficie, aplicado a cualquier imagen. La operación ‘Aplanar’ remueve el ruido de baja frecuencia (visto como líneas oscuras aleatorias a lo largo de la dirección de escaneo rápida) y remueve una función desde cada línea: Offset (promedio), Línea o Parábola. La figura 6.7a muestra la topografía origina; la figura 6.7.b muestra el resultado de aplicar la operación Plano Global a la topografía original. La figura 6.7c muestra la aplicación ‘Autoescala Z’ de la figura 6.7b a un valor inferior: nivel cero. La figura 6.7e es la imagen resultante después de la operación ‘Aplanar’, el cual elimina el background polinomial de orden 2, es decir, la curvatura superficial global (Figura 6.7d) es sustraída de los datos y realiza la ‘Autoescala Z’. Finalmente la figura 6.7f muestra la diferencia entre los dos perfiles: Figuras 6.7c y 6.7e, donde podemos observar el efecto de la operación ‘Aplanar o Flatten’.



**Figura 6.7** a) Imagen STM original. (b, c) Operación ‘Plano Global’ para la Imagen STM original y la aplicación de ‘Autoescala Z’. (d) Background parabólico y (e) resultado de operación ‘Aplanar’ en la imagen anterior, figura 6.7c. f) Perfiles después de realizar las operaciones: ‘Plano global’ (curva en verde) y ‘Aplanar’ (curva en rojo).  $I_T=200\text{pA}$ ,  $V_T=+300\text{mV}$ ,  $A=(5\times 5)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=25\text{nm/s}$ .

## b) Transformada Rápida de Fourier (FFT) y operaciones de filtro

La transformada rápida de Fourier FFT, es usada en análisis de imágenes periódicas, para desarrollar operaciones de filtro y remover algunas frecuencias espaciales correspondientes al ruido en la imagen STM. Por ejemplo esta operación permite la eliminación del ruido de alta frecuencia presente en la Imagen STM. La figura 6.8 presenta el resultado de la FFT y operaciones de filtro para la Imagen STM del grafito.

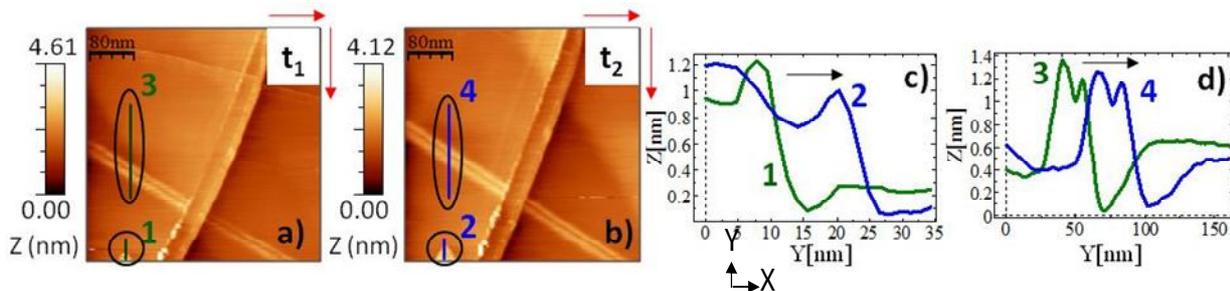


**Figura 6.8** a) Imagen STM original. b) FFT de la imagen STM ‘a’ en el espacio de frecuencias. c) Resultado después del filtrado en el espacio de frecuencias. d) Resultado después de filtrado en el espacio real.  $I_T=200\text{pA}$ ,  $V_T=+300\text{mV}$ ,  $A=(5\times 5)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ .

## 6.2.3 Errores Sistemáticos

### a) Deriva térmica y piezoeléctrica

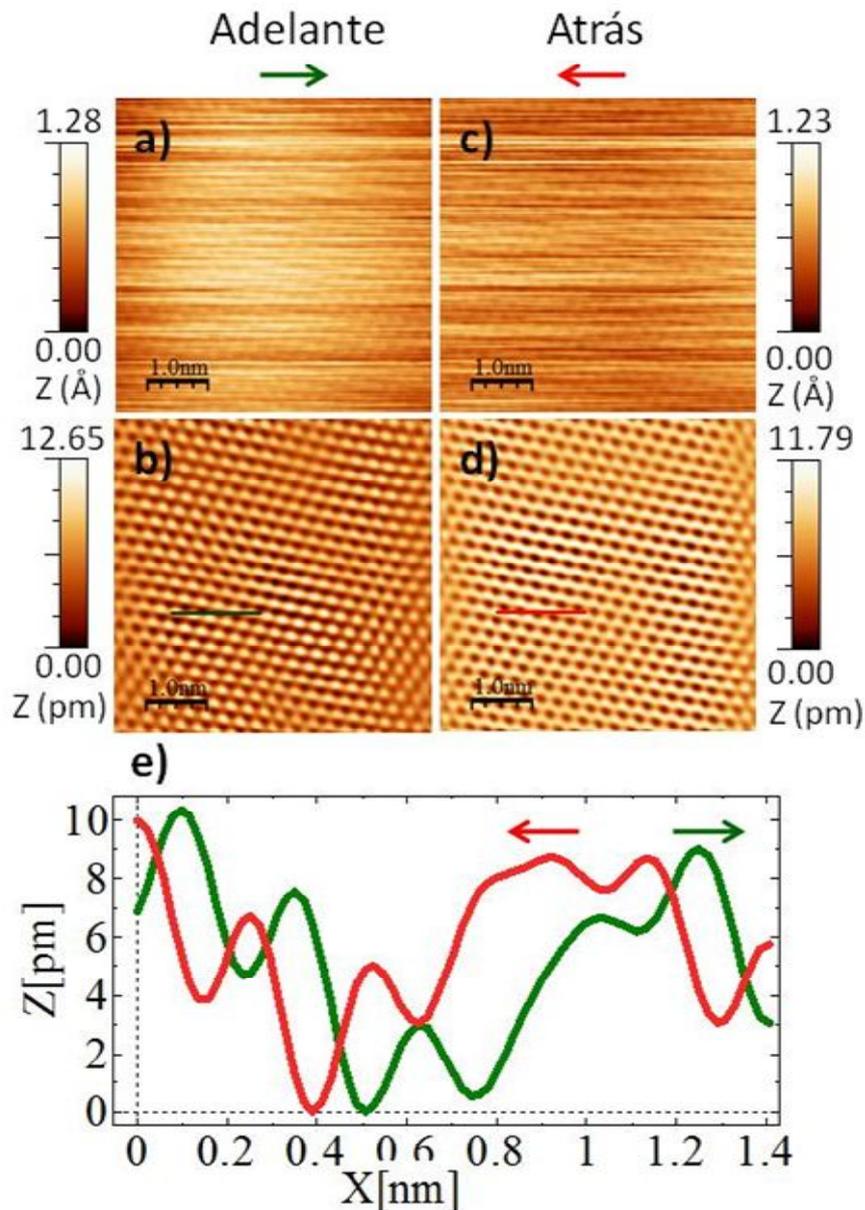
En la figura 6.9, mostramos dos Imágenes STM (a,b) y cuatro perfiles (c,d) que corresponden a la misma zona de escaneo, tomados a partir de los siguientes tiempos  $t_1$  y  $t_2$ . Los perfiles (1,2) y (3,4) demuestran un desplazamiento en la dirección Y de los pixeles que contienen información de la imagen STM.



**Figura 6.9** (a,b) Imágenes STM del HOPG en modo corriente constante tomados a diferentes tiempos de escaneo inicial:  $t_1 = 0$  and  $t_2 = 8'28\text{s}$ . (c,d) Perfiles verticales en zonas comunes (1,2) y (3,4).  $I_T=40\text{pA}$ ,  $V_T=+300\text{mV}$ ,  $A=(400\times 400)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=400\text{nm/s}$ . Dirección de escaneo para las dos imágenes STM: hacia adelante-hacia abajo (Indicado por flechas rojas).

## b) Histéresis

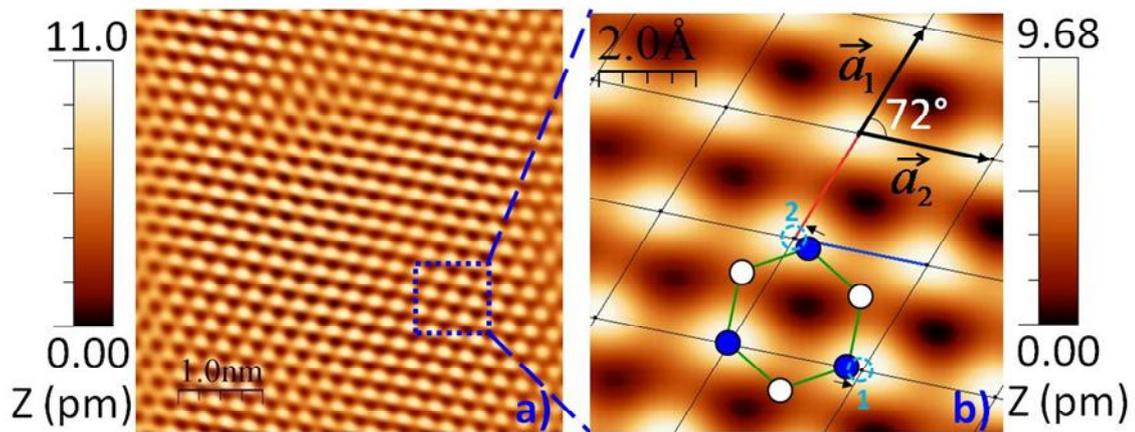
El tubo escaneador piezoeléctrico muestra un comportamiento de histéresis. Este efecto es observado cuando se comparan los perfiles horizontales tomados en direcciones opuestas (hacia adelante-hacia atrás), ver Figura 6.10.



**Figure 6.10** a) Imagen STM del grafito (escaneo hacia adelante). b) Imagen 'a' filtrada con FFT. c) Imagen STM (escaneo hacia atrás). d) Imagen 'c' filtrada con FFT. e) Perfiles horizontales: hacia adelante (curva verde) y hacia atrás (curva roja).  $I_T=200\text{pA}$ ,  $V_T=+300\text{mV}$ ,  $A=(5\times 5)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=25\text{nm/s}$ .

## 6.2.4 Red Cristalina

La figura 6.11a presenta el resultado de la operación FFT para la Imagen STM original del grafito, mostrado en la figura 6.6a; la figura 6.11b muestra una vista zoom en una zona de la figura 6.11a y se muestra una red con diferentes parámetros de celda ' $a_1$ ' y ' $a_2$ ', los cuales forman un ángulo de  $72^\circ$ . Las posiciones '1' y '2' son posiciones experimentales de los átomos de carbono  $\beta$ . Hay una diferencia entre las posiciones teóricas (red hexagonal) y las posiciones experimentales de los puntos de red. Tal diferencia es debido a las derivas térmica y piezoeléctrica del tubo escaneador.

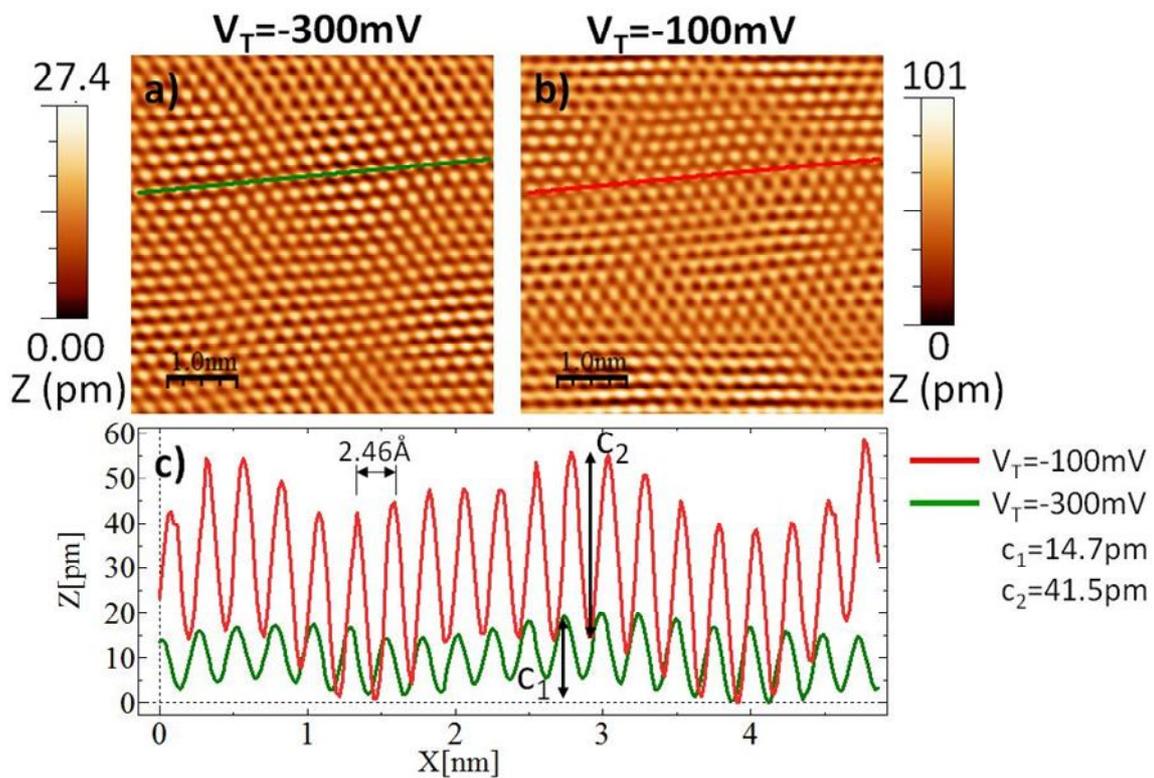


**Figure 6.11** a) Imagen STM del grafito, filtrada con FFT,  $I_T=200\text{pA}$ ,  $V_T=+300\text{mV}$ ,  $A=(5 \times 5)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ . b) Red Oblicua:  $a_1=2.26\text{ \AA}$ ,  $a_2=2.58\text{ \AA}$ , ángulo  $72^\circ$ . Círculos blancos y azules: Posiciones teóricas de los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$  que forman una red hexagonal.

## 6.2.5 Corrugación

### a) $I_{\text{TÚNEL}}$ Constante y $V_{\text{BIAS}}$ Variable

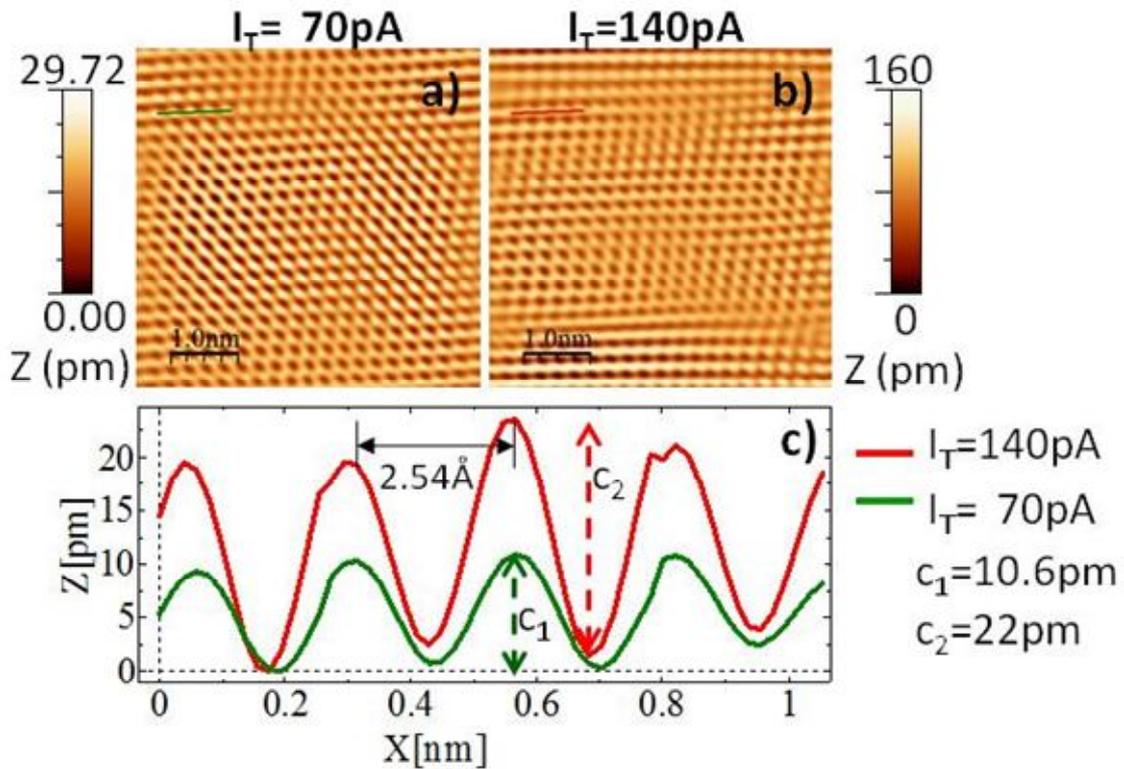
Las figuras 6.12a y 6.12b corresponden a dos Imágenes STM obtenidas variando el Voltaje Bias  $V_T$  bajo las mismas condiciones: Corriente túnel de referencia ( $I_{\text{SP}}$ ), zona y área de escaneo, velocidad de escaneo. La figura 6.12c muestra los mismos perfiles para cada imagen STM. Observamos que manteniendo  $I_{\text{SP}}$  constante, la amplitud de corrugación ' $c_2$ ' para  $V_T=100\text{mV}$  es mayor que ' $c_1$ ' para  $V_T=300\text{mV}$  y, la distancia entre picos máximos consecutivos es aproximadamente  $2.46\text{\AA}$ . Estos resultados han sido obtenidos años atrás por Binnig y col. [54].



**Figura 6.12** Imágenes STM del grafito, filtrada con FFT para dos Voltajes Bias distintos: a)  $V_T = -300\text{mV}$  and b)  $V_T = -100\text{mV}$ . (c) Perfiles comunes obtenidos: Curva verde:  $V_T = -300\text{mV}$  y Curva Roja:  $V_T = -100\text{mV}$ .  $I_T = 50\text{pA}$ ,  $A = (5 \times 5)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}} = 10\text{nm/s}$ . Direcciones de escaneo par las dos imágenes STM:  $\rightarrow \downarrow$ .

## b) $I_{TUNEL}$ Variable y $V_{BIAS}$ Constante

Las figuras 6.13a y 6.13b corresponden a dos Imágenes STM obtenidas variando la corriente túnel  $I_T$  de referencia  $I_{SP}$  bajo las mismas condiciones: Voltaje Bias  $V_T$ , zona y área de escaneo, velocidad de escaneo. La figura 6.13c muestra dos perfiles comunes para cada imagen; Observamos que manteniendo el Voltaje Bias constante, la amplitud de corrugación ' $c_2$ ' para  $I_T=140pA$  es mayor que ' $c_1$ ' para  $I_T=70pA$  y, la distancia entre picos vecinos consecutivos es  $2.54 \text{ \AA}$  cerca al valor teórico  $2.46 \text{ \AA}$ . Este resultado ha sido obtenido años atrás por J. M. Soler y col. [55].

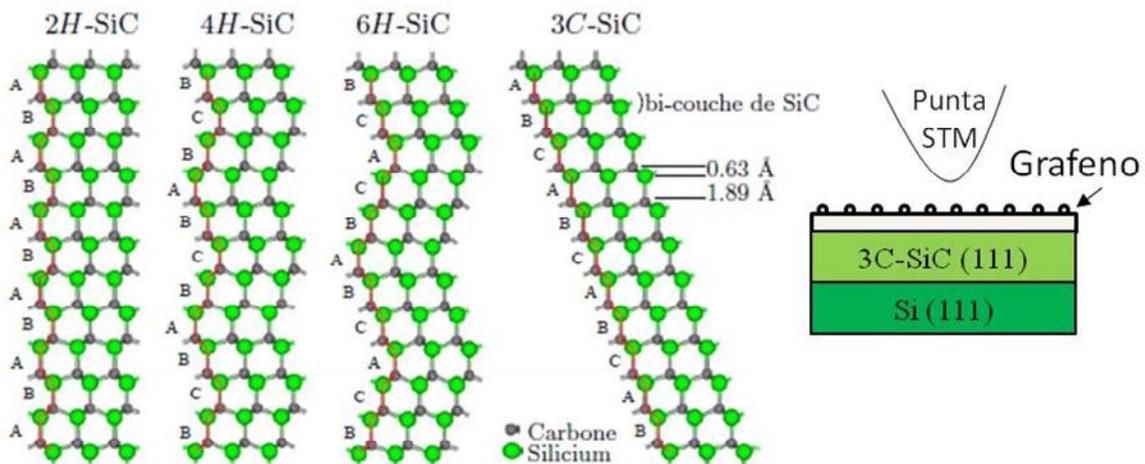


**Figure 6.13** Imágenes STM del grafito, filtrada con FFT para dos corrientes túnel de referencia:  $I_T=70pA$  (a) y  $I_T=140pA$  (b). (c) Perfiles comunes obtenidos con diferentes  $I_T$ :  $I_T=70pA$  (Curva verde) y  $I_T=140pA$  (Curva roja).  $V_T=+300mV$ ,  $A=(5 \times 5) \text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=10nm/s$ . Direcciones de escaneo par las dos topografías:  $\rightarrow \downarrow$ .

## 6.3 La superficie de Grafeno (G101)

El Carburo de Silicio cristalino es estable bajo diversas estructuras cristalográficas. La estructura cristalina del 3C-SiC es la más simple a describir y corresponde a una red cúbica centrada en las caras (FCC) de átomos de Silicio, en el cual un sitio tetraédrico está ocupado por un átomo de carbono (como la estructura de diamante). La estructura cristalina del SiC puede ser vista como un apilamiento alternado de monocapas de átomos de silicio y de carbono, o más precisamente bicapas de Si-C (Figura 6.14.1). Existen diferentes formas de apilar periódicamente las bicapas; aquellos dan lugar a diferentes estructuras de apilamiento 6H, 4H, 2H, 3C, 15R, etc. La letra indica si el apilamiento es del tipo hexagonal compacto (H), cúbico centrado en las caras (C) u ortorrómbico (R) y la cifra indica la periodicidad del apilamiento.

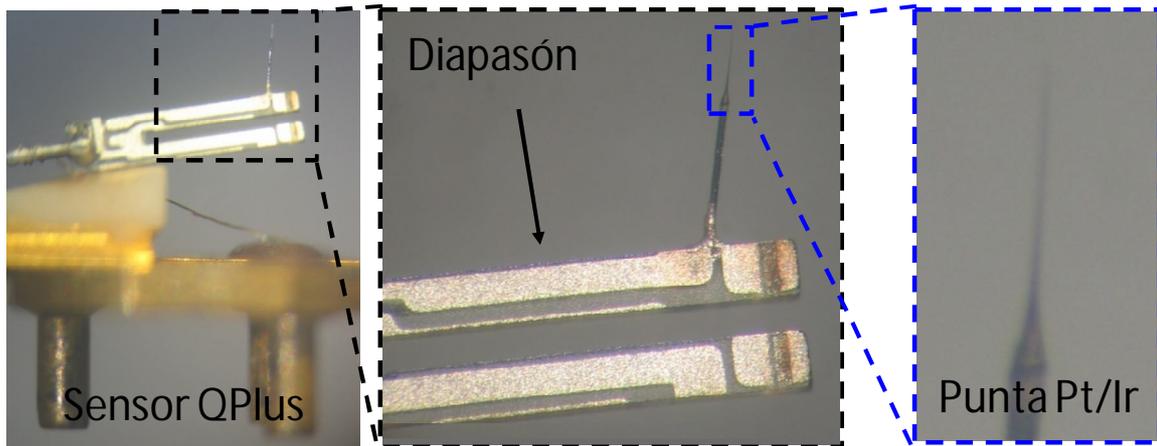
En este trabajo presentamos Imágenes STM correspondientes a las terrazas observadas en la superficie de Grafeno, el cual ha sido obtenido mediante la sublimación de átomos de Silicio a partir de un sustrato de Carburo de Silicio 3C-SiC (111). Las observaciones fueron exploradas con un Microscopio de Efecto Túnel Estático y Dinámico, en condiciones de alto vacío UHV, a temperatura ambiente. La muestra de Grafeno fue sometida a tratamiento térmico para remover impurezas de la superficie, antes de examinarla con el microscopio. Usamos una punta de Pt/Ir obtenida por ataque electroquímico. La punta fue pegada al brazo libre del diapasón piezoeléctrico, para posterior análisis en modo STM Dinámico.



**Figura 6.14.1** Esquema ilustrando las estructuras principales del SiC.

### 6.3.1 Caracterización de la sonda STM/AFM

Para trabajar en modo STM estático y dinámico, usamos un sensor QPlus, basado en un diapasón piezoeléctrico y una punta metálica conectada al brazo del diapasón como se muestra en la Figura 6.14.2. La punta STM de Pt/Ir (80% Pt, 20% Ir) fue obtenida por ataque electroquímico.

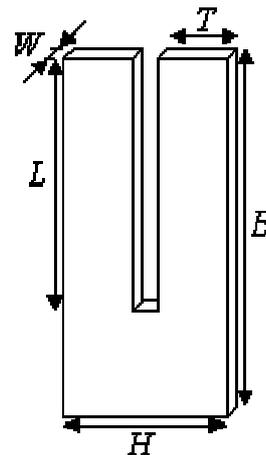


**Figure 6.14.2** Sensor QPlus (Sonda AFM/STM): Diapasón piezoeléctrico y punta Pt/Ir.

Usamos un diapasón comercial de CITIZEN AMERICA (CFS206-32.768-KDZF-UB, Little case S751). Las dimensiones y propiedades mecánicas de este resonador de cuarzo se muestran a continuación.

Dimensiones:

- W=0,30mm: Espesor de brazo
- T=0,40mm: Ancho de brazo
- L=3,04mm: Longitud de brazo
- B=4,52mm: Longitud del diapasón
- H=1,02mm: Ancho del diapasón



Propiedades mecánicas:

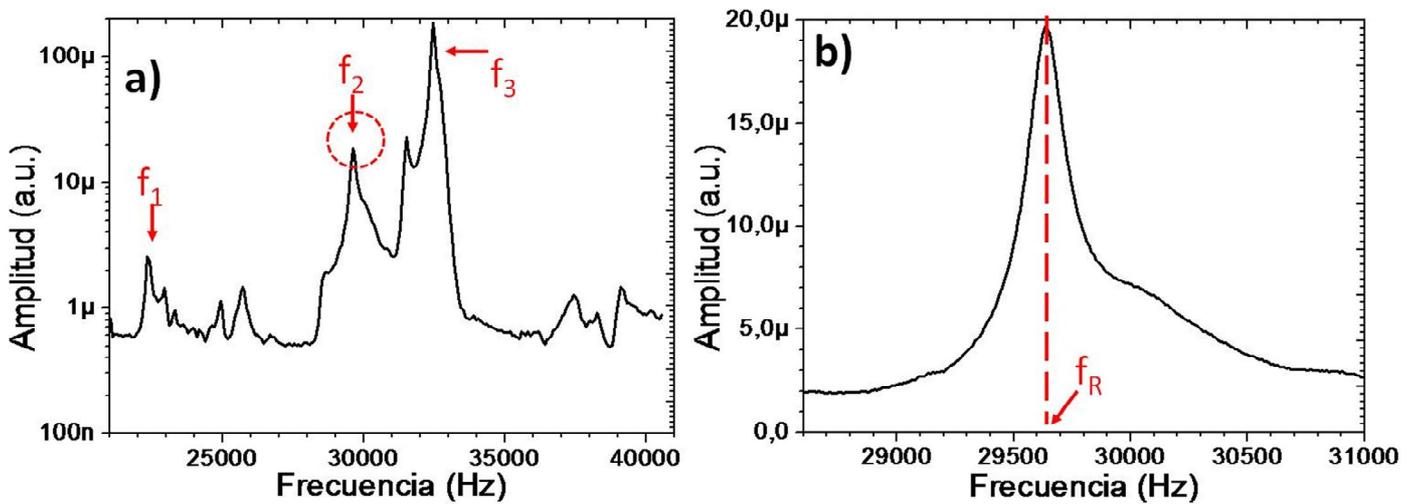
- $\rho=2,65 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ : Densidad del cuarzo
- $Y=7,87 \cdot 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ : Módulo de Young
- $k=13,446 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ : Constante Elástica

La determinación de la constante elástica teórica es obtenida a partir de la expresión (6.1), la cual ha sido reportada por otros autores [29, 30].

$$k = \frac{YW}{4} \left( \frac{T}{L} \right)^3 \quad (6.1)$$

Oscilamos el piezoactuador con un voltaje de excitación de 50mV a diferentes frecuencias y así obtenemos la respuesta en frecuencia del diapasón. Realizado esto, se obtiene el espectro mostrado en la Figura 6.15a.

La actuación mecánica crea diferentes modos de vibración de la sonda, es decir, aparecen diferentes frecuencias de resonancia:  $f_1=22332.67\text{Hz}$ ,  $f_2=29612.28\text{Hz}$  y  $f_3=32447.50\text{Hz}$ , donde las frecuencias  $f_1$  y  $f_3$  corresponden a modos de corte (Vibraciones horizontales) y la frecuencia  $f_2$  corresponde al modo de flexión (Vibraciones verticales). Este último modo es el más importante para excitar la sonda y la figura 6.15b muestra el espectro de frecuencias alrededor de este modo en particular.



**Figura 6.15** Espectro de frecuencias de la sonda: Diapasón con punta de Pt/Ir fija.

a) Frecuencias de resonancia diferentes. Rango [21000-41000] Hz.  $\Delta f_{\text{Mín.}}=76.63\text{Hz}$ .

b) Espectro de frecuencia para el modo de flexión del diapasón. Rango [28600-31000] Hz.

$\Delta f_{\text{Mín.}}=9.67\text{Hz}$ .  $f_R=29632.55\text{Hz}$ ,  $Q=167$ ,  $A_{\text{Máx.}}=19.69\mu$ . (u.a.: Unidades arbitrarias)

### **6.3.2 Tratamiento térmico de la muestra**

La primera muestra de Grafeno (G101) depositada en el sustrato de Carburo de Silicio 3C-SiC (111) fue colocada en la cámara de preparación a una presión de  $10^{-8}$  mbar y, sometida a dos procesos de calentamiento antes del análisis con el Microscopio de Efecto Túnel:

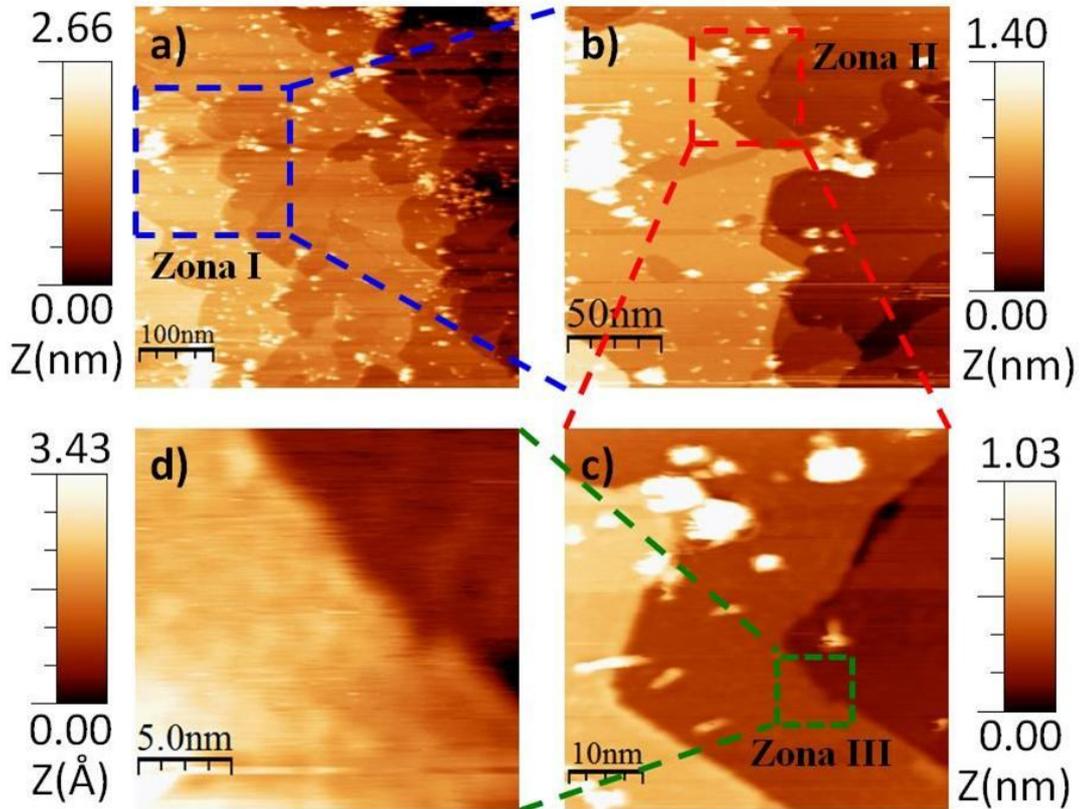
1er. Proceso: Transferencia de calor por radiación térmica usando la emisión termoiónica de un filamento de tungsteno por el cual fluye una corriente DC. Este proceso duró 2h, alcanzando una temperatura promedio de  $440^{\circ}\text{C}$ .

2do. Proceso: Calentamiento mediante bombardeo electrónico de alta energía, el cual duró 3h30', alcanzando una temperatura de  $540^{\circ}\text{C}$ .

Terminado el calentamiento, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente en el interior de la cámara de preparación y luego fue transferida a la cámara de análisis (Presión:  $10^{-10}$  mbar) para la observación posterior de la imagen STM.

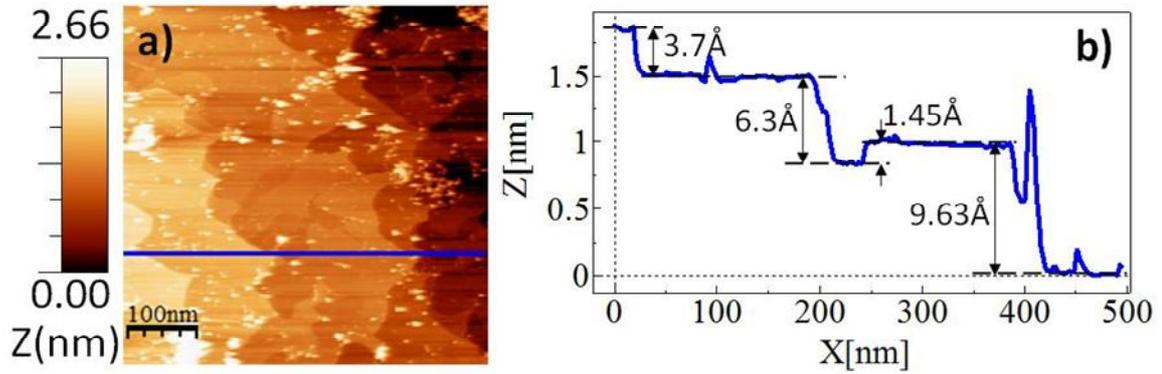
### 6.3.3 Imágenes STM en modo Estático

La figura 6.16 muestra 4 imágenes STM de la muestra. Se parte desde un área grande (Figura 6.16a) hasta una área pequeña (Figura 6.16d) en la secuencia siguiente 'a', 'b', 'c' y 'd', con la finalidad de elegir áreas específicas de interés. La figura 6.16d muestra protuberancias redondas en la superficie.



**Figura 6.16** Imágenes STM con vistas zoom diferentes para cada caso. a) Imagen STM inicial. (b, c, d) Vistas Zoom de las Zonas I, II y III respectivamente.

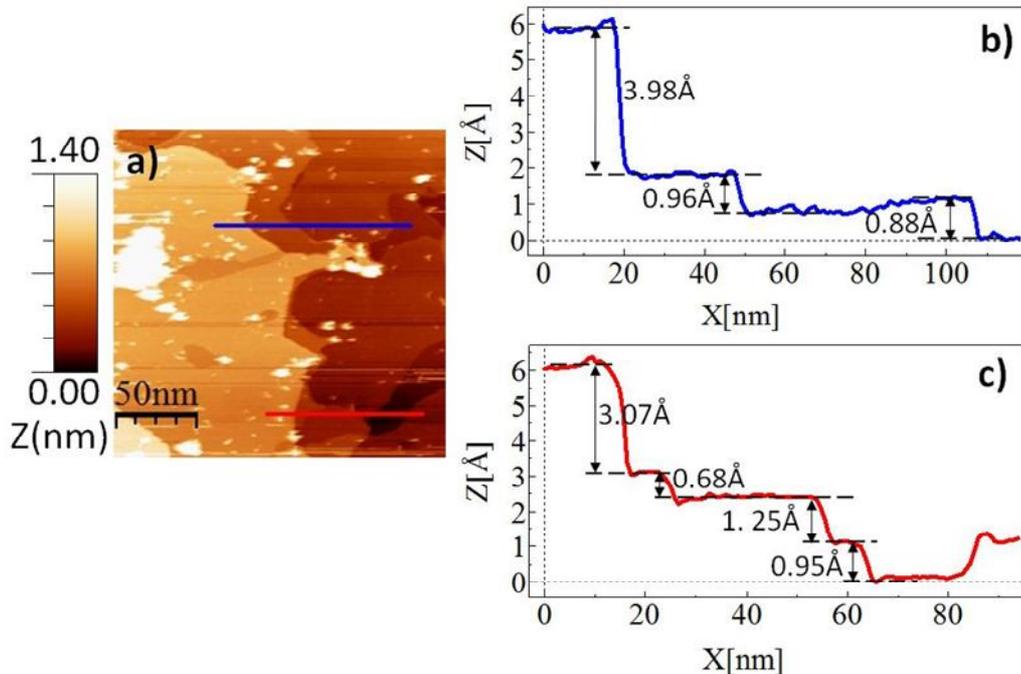
## Imagen STM de partida



**Figura 6.17** a) Imagen STM de partida. b) Perfil con diferentes tamaños de paso entre terrazas.  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(500\times 500)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Correcciones de aplanamiento (flattening) y ajuste de plano han sido desarrollados en la imagen STM.

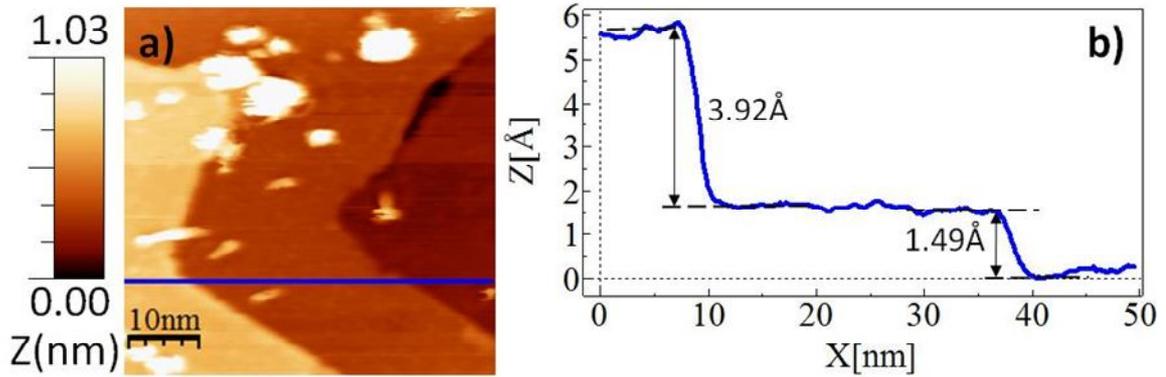
Las descripciones de las características de cada zona (I, II y III) son mostrados en las secciones siguientes:

### a) Zona I



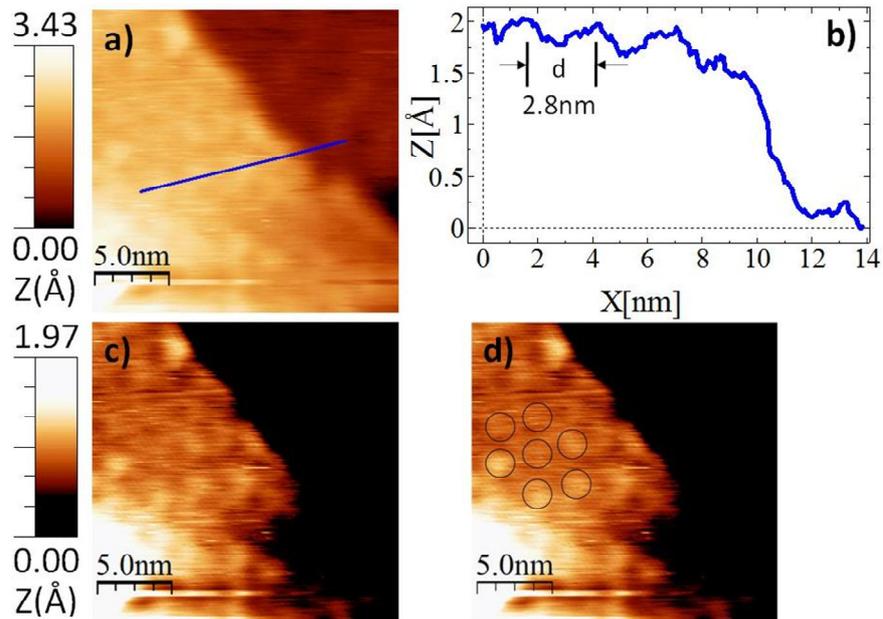
**Figura 6.18** a) Imagen STM de la zona I de la Figura 6.16a. (b, d) Perfiles con diferentes tamaños de paso entre terrazas.  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=100\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.

**b) Zona II**



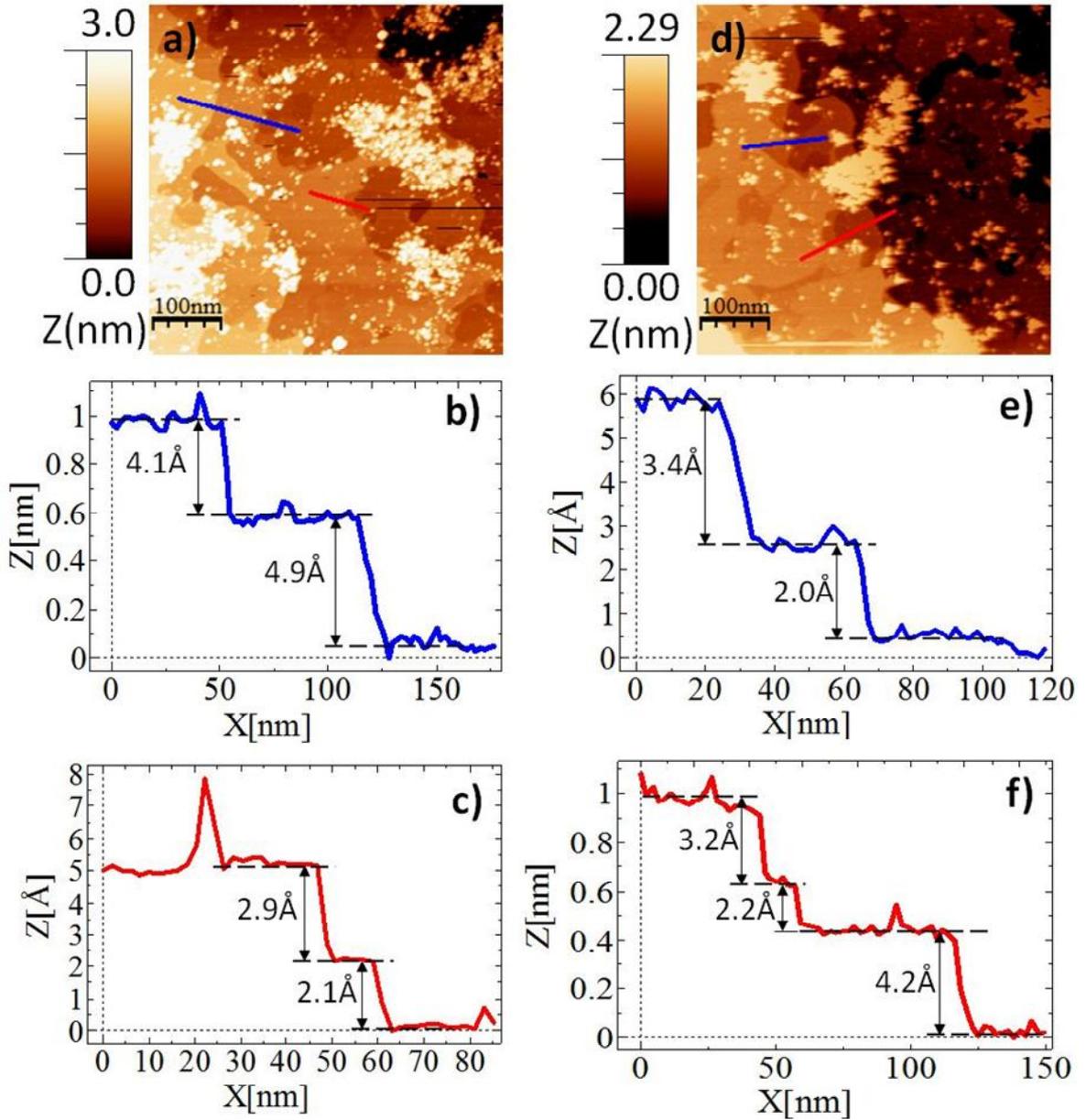
**Figura 6.19** a) Imagen STM de la zona II de la Figura 6.16b. (b, d) Perfiles con diferentes tamaños de paso entre terrazas.  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(50\times 50)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=25\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.

**c) Zona III**

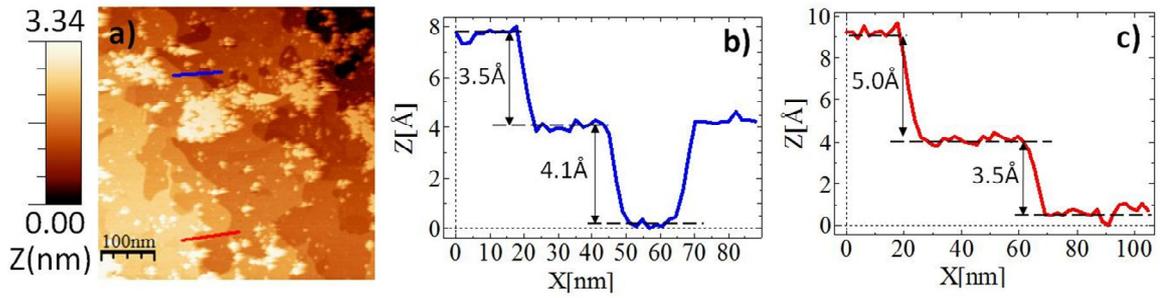


**Figura 6.20** a) Vista zoom de la zona III de la figura 6.16c. b) Perfil de la línea azul en la figura 6.20a, distancia entre protuberancias:  $d=2.8\text{nm}$ . c) Incremento de contraste de la figura 6.20a para mostrar las protuberancias que no resaltan a simple vista. d) Superposición de 7 pequeños círculos que muestran algunas protuberancias redondas en la imagen.  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(20\times 20)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=20\text{nm/s}$ . Correcciones de aplanamiento (flattening) y ajuste de plano han sido desarrollados en la imagen STM.

d) Exploración de otras zonas de la superficie

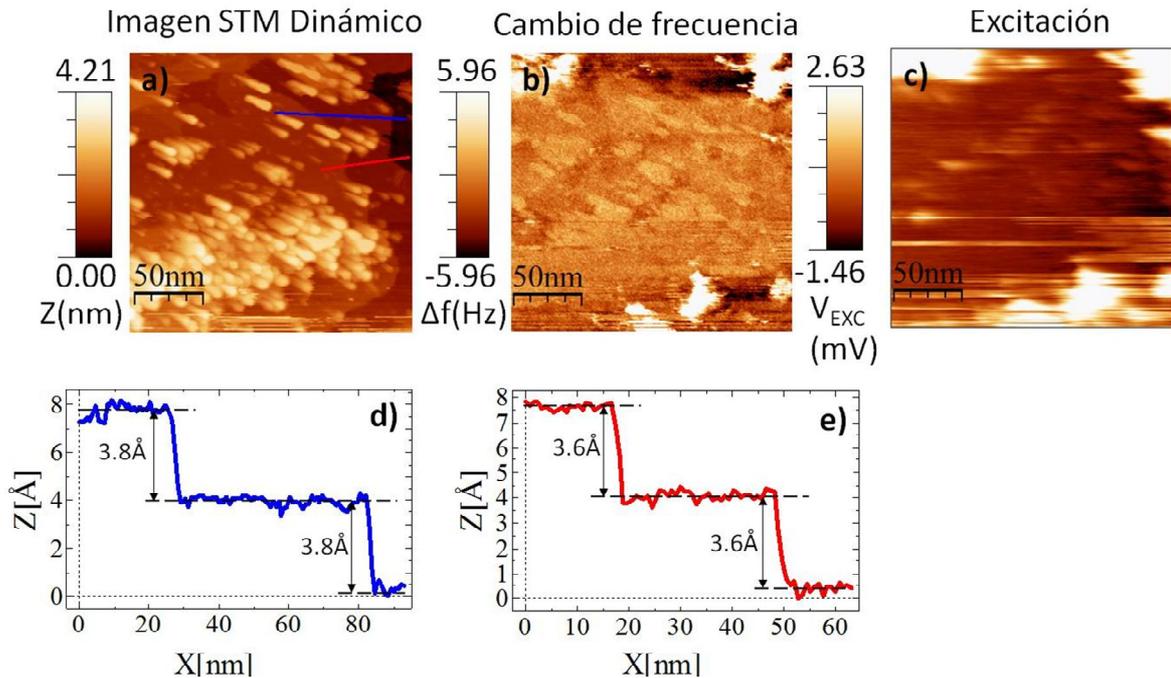


**Figura 6.21** Imágenes STM en diferentes zonas de la muestra. a)  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(500 \times 500)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=250\text{nm/s}$ . (b, c) Perfiles obtenidos de la figura 6.21a, mostrando diferentes tamaños de paso entre terrazas. d)  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(500 \times 500)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . (e, f) Perfiles obtenidos de la figura 6.21d, mostrando diferentes tamaños de paso entre terrazas. Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en las dos Imágenes STM.



**Figura 6.22** a) Imagen STM en otra zona distinta de la muestra. (b, c) Perfiles con diferentes tamaños de paso entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(500\times 500)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la Imagen STM.

### 6.3.4 Imágenes STM en modo Dinámico



**Figura 6.23** a) Imagen STM en modo dinámico. b) Cartografía de cambio de frecuencia de resonancia y c) Cartografía de excitación (disipación). Estos resultados fueron obtenidos a corriente túnel promedio de  $\langle I_T \rangle = 20\text{pA}$ ,  $V_T = +500\text{mV}$ ,  $A_0 = 16\mu\text{m}$ ,  $A = (200 \times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}} = 100\text{nm/s}$ . (d, e) Perfiles con diferentes tamaños de paso entre terrazas. Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.

## **6.4 La superficie de Grafeno (G102)**

En este trabajo usamos una segunda muestra de Grafeno (G102) y presentamos imágenes STM correspondientes a las terrazas observadas al escanear sobre la superficie. Las observaciones fueron exploradas con un Microscopio de Efecto Túnel Estático (que utiliza como sonda un diapasón de cuarzo, pero en este caso, el diapasón no oscila) en condiciones de alto vacío UHV, a temperatura ambiente. La muestra de Grafeno fue sometida a tratamiento térmico para remover las impurezas de la superficie, antes de examinarla con el microscopio. Usamos la misma sonda STM/AFM en todas las observaciones.

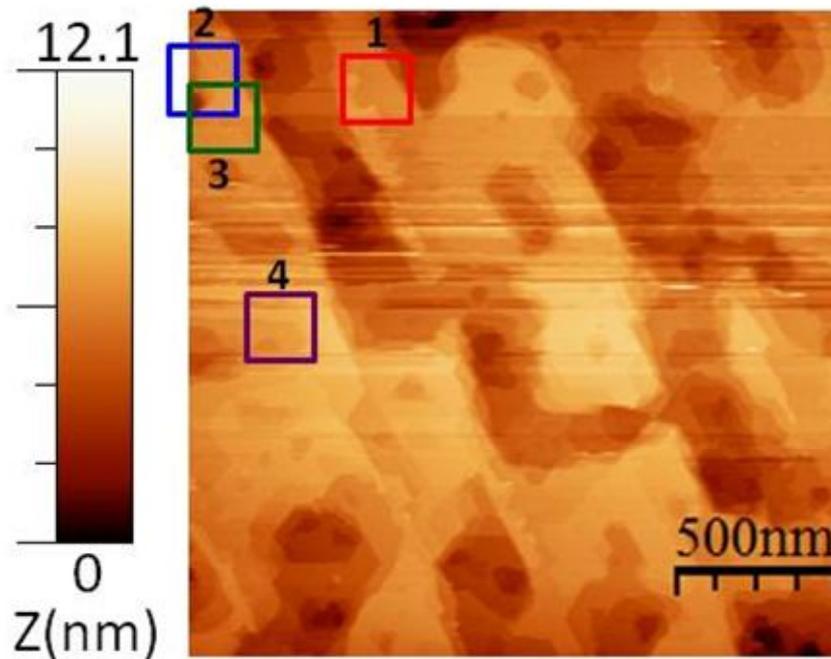
### **6.4.1 Tratamiento térmico de la muestra**

La muestra de Grafeno (G102) depositada en el sustrato de Carburo de Silicio (SiC) fue colocada en la cámara de preparación a una presión de  $10^{-7}$  mbar y, sujeto a un proceso térmico antes del análisis con el microscopio de efecto túnel. El calentamiento se hizo mediante bombardeo electrónico a  $560^{\circ}\text{C}$  durante 4h20'.

Terminado este proceso, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente en el interior de la cámara de preparación y luego fue transferida a la cámara de análisis (Presión:  $10^{-9}$  mbar) para la observación posterior imagen STM.

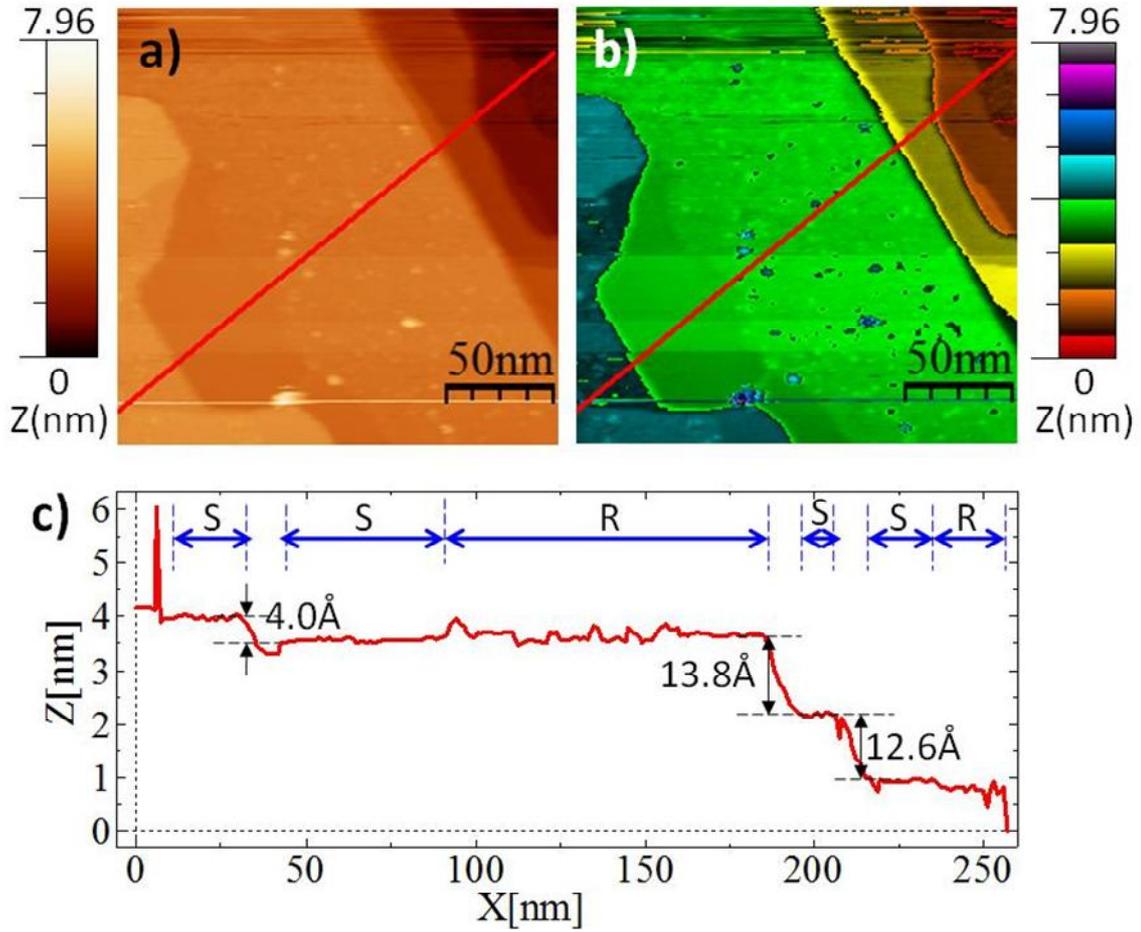
## 6.4.2 Imágenes STM en modo Estático

La figura 6.24 muestra una imagen STM obtenida con el microscopio. Se observa una superficie libre de contaminación en la cual se distinguen zonas de alto y bajo relieve. Por otro lado se han remarcado 4 zonas: 1, 2, 3 y 4 para su posterior análisis; las imágenes STM detalladas de estas zonas son mostradas más adelante.



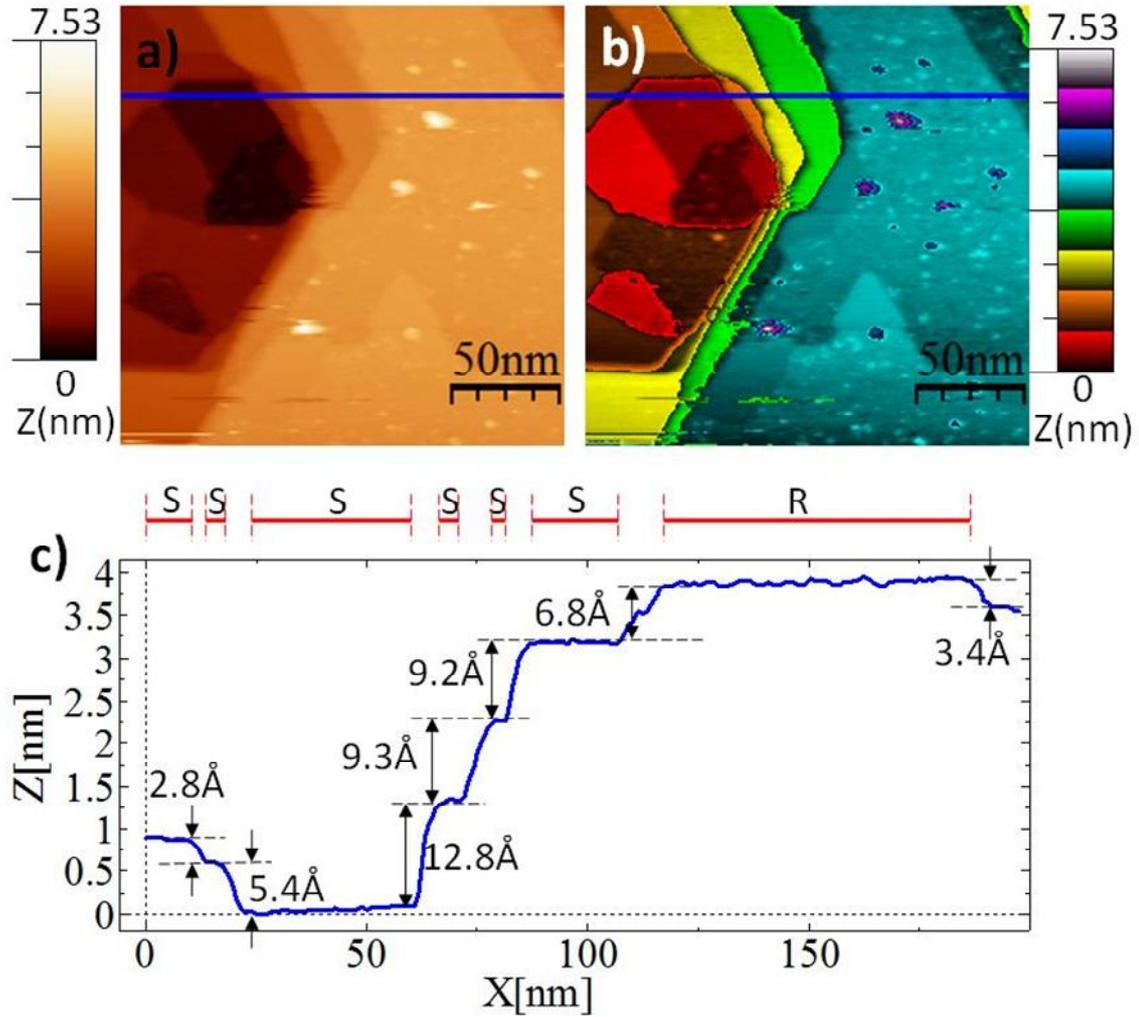
**Figura 6.24** Imagen STM inicial. Las cuatro zonas enumeradas: 1, 2, 3 y 4 serán objeto de análisis posteriores.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(2\times 2)\ \mu\text{m}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen. Las figuras 6.25, 6.26, 6.27 y 6.28 describen con más detalle las características de cada una de las diferentes zonas que han sido remarcadas en un recuadro en la figura 6.24. La característica común de éstas superficies, es que muestran terrazas lisas y rugosas (S: smooth terrace, R: Rough terrace) con separaciones comprendidas entre  $(1\rightarrow 13.8)\ \text{\AA}$ .

a) Zona 1



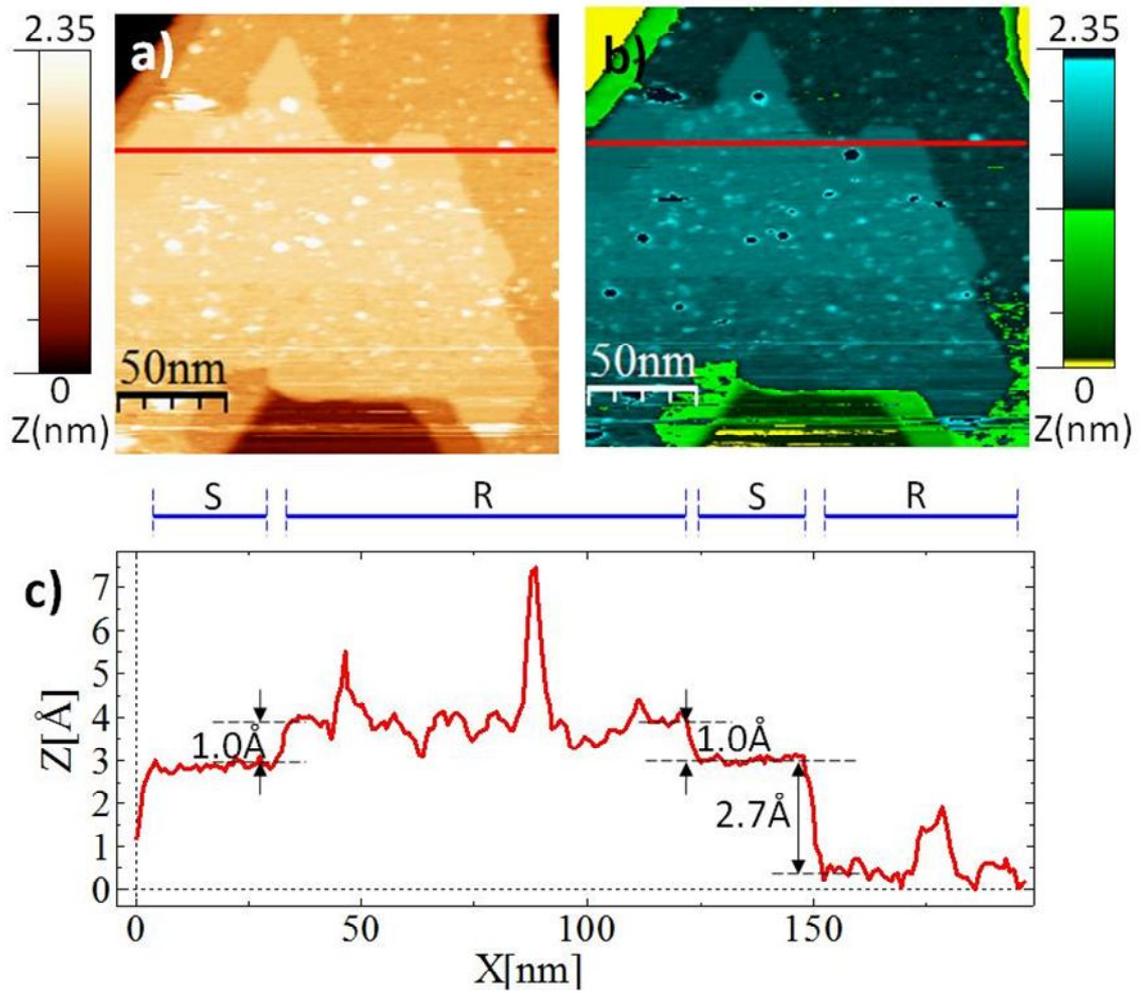
**Figura 6.25** Imagen STM. (a, b) Detalle de la zona 1 en distintos colores de escala. La figura 6.25b muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). c) Un perfil obtenido de la imagen (a) muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.

b) Zona 2



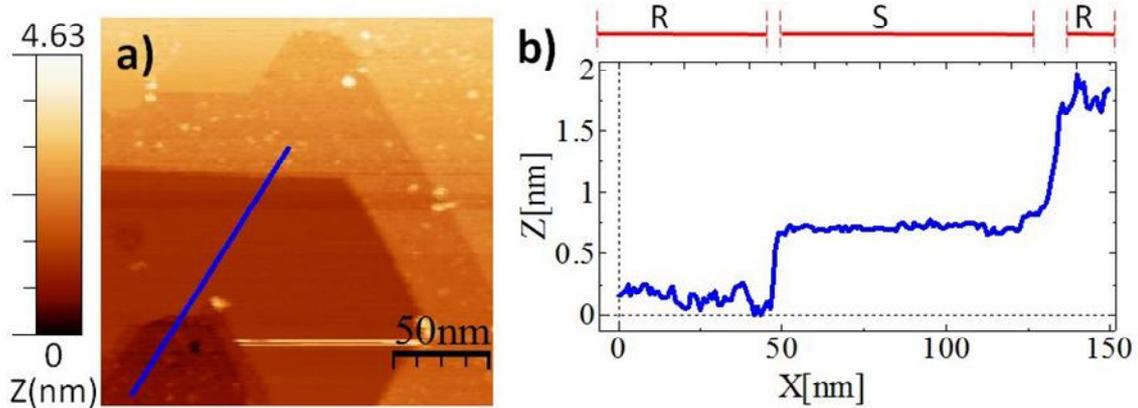
**Figura 6.26** Imagen STM. (a, b) Detalle de la zona 2 en distintos colores de escala. La figura 6.26b muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). c) Un perfil obtenido de la imagen (a) muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.

c) Zona 3



**Figura 6.27** Imagen STM. (a, b) Detalle de la zona 3 en distintos colores de escala. La figura 6.27b muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). c) Un perfil obtenido de la imagen (a) muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.

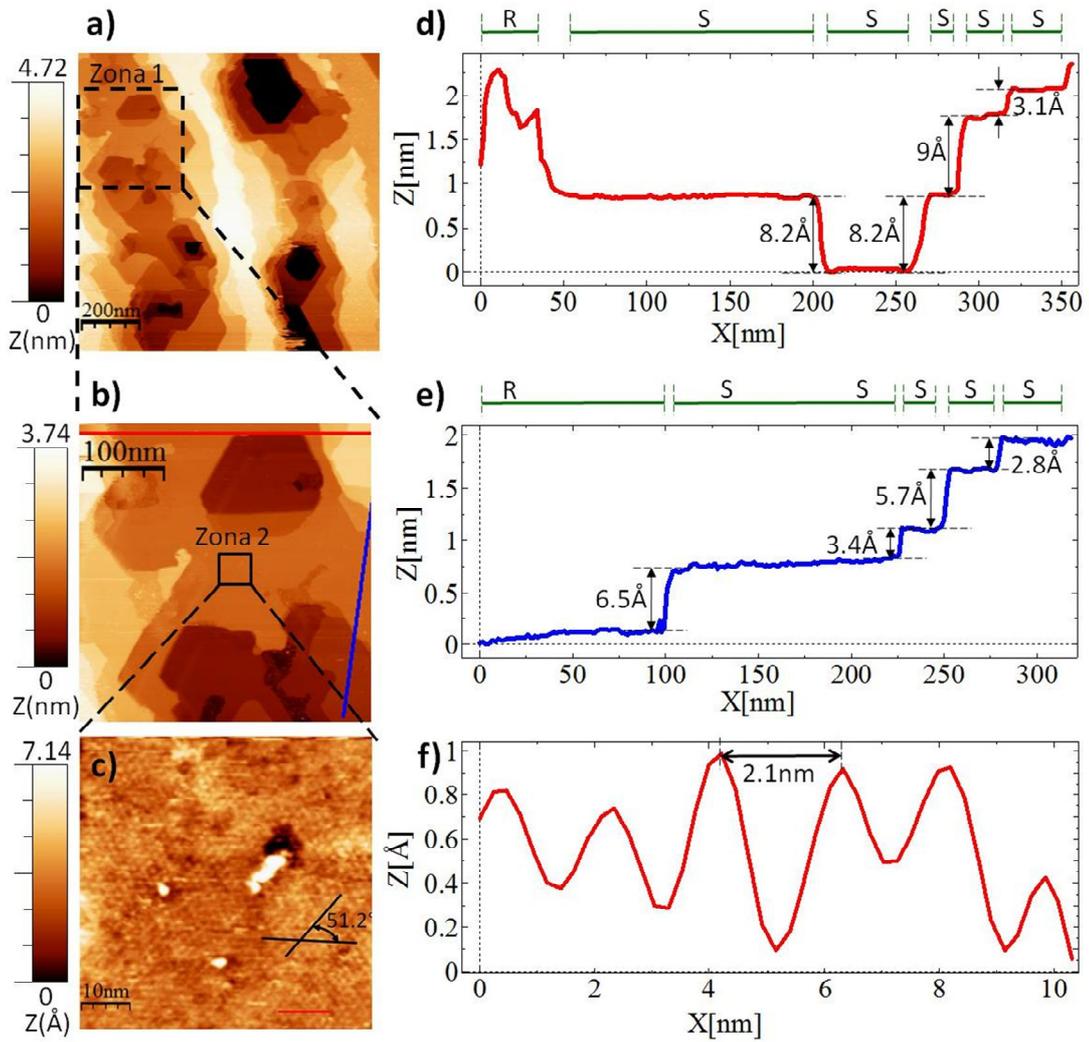
#### d) Zona 4



**Figura 6.28** Imagen STM. a) Detalle de la zona 4, donde se muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). b) Un perfil obtenido de la imagen (a) muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.

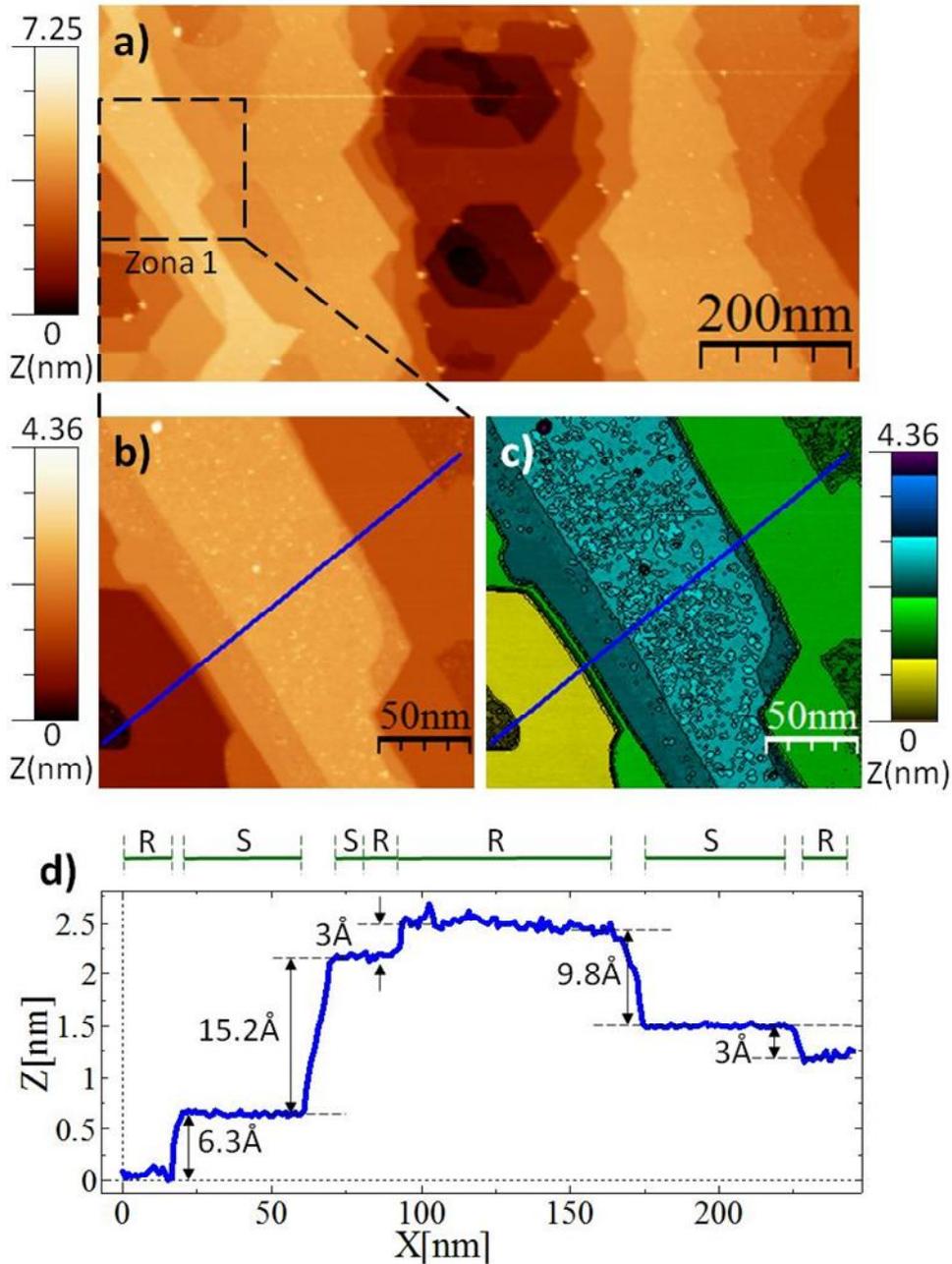
#### e) Exploración de otras zonas

La figura 6.29 muestra varias imágenes STM en otra zona de la superficie, en la cual se han realizado diferentes acercamientos (Zoom View) en zonas de interés específicas, para observar detalladamente las características de la superficie. La elección de dichas zonas se hizo en base a terrazas lisas.

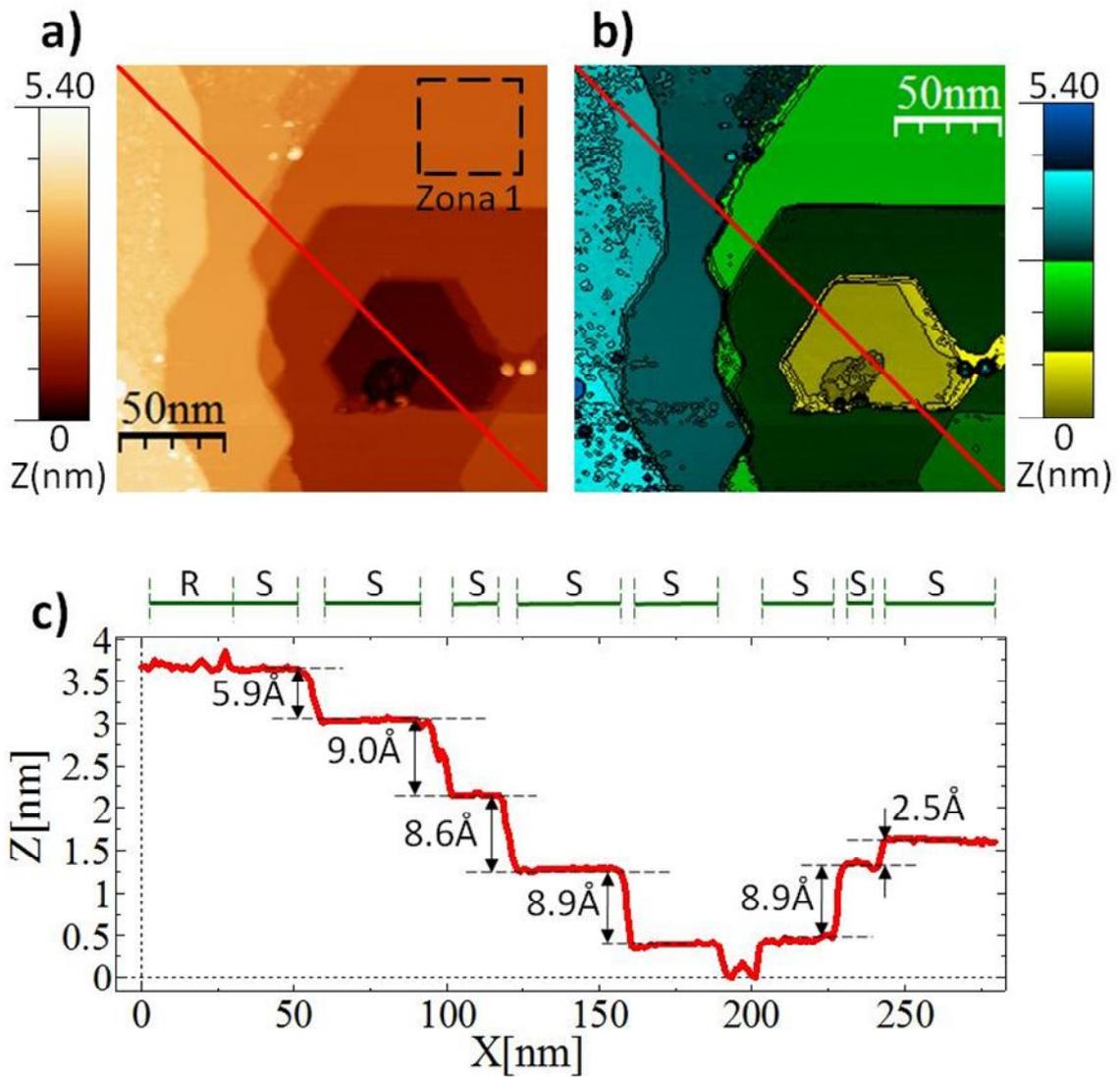


**Figura 6.29** Imágenes STM. a)  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(1\times 1)\ \mu\text{m}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . b) Vista Zoom de la zona 1, donde se muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough),  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(360\times 360)\ \text{nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . c) Vista Zoom de la zona 2, mostrando casi un patrón hexagonal centrado, formando un ángulo de  $51.2^\circ$  entre dos ejes principales de la red.  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(60\times 60)\ \text{nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=30\text{nm/s}$ , d) Perfil obtenido de la Figura 6.29b (en rojo) mostrando diferentes tamaños de paso entre terrazas. e) Perfil obtenido de la Figura 6.29b (en azul) mostrando diferentes tamaños de paso entre terrazas. f) Perfil obtenido de la Figure 6.29c (en rojo) mostrando una periodicidad de  $2.1\text{nm}$  aproximadamente. Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en las imágenes STM ‘a’ y ‘b’ y correcciones de aplanamiento (flattening) y filtro Gaussiano (Gaussian smoothing) han sido desarrollado en la imagen ‘c’.

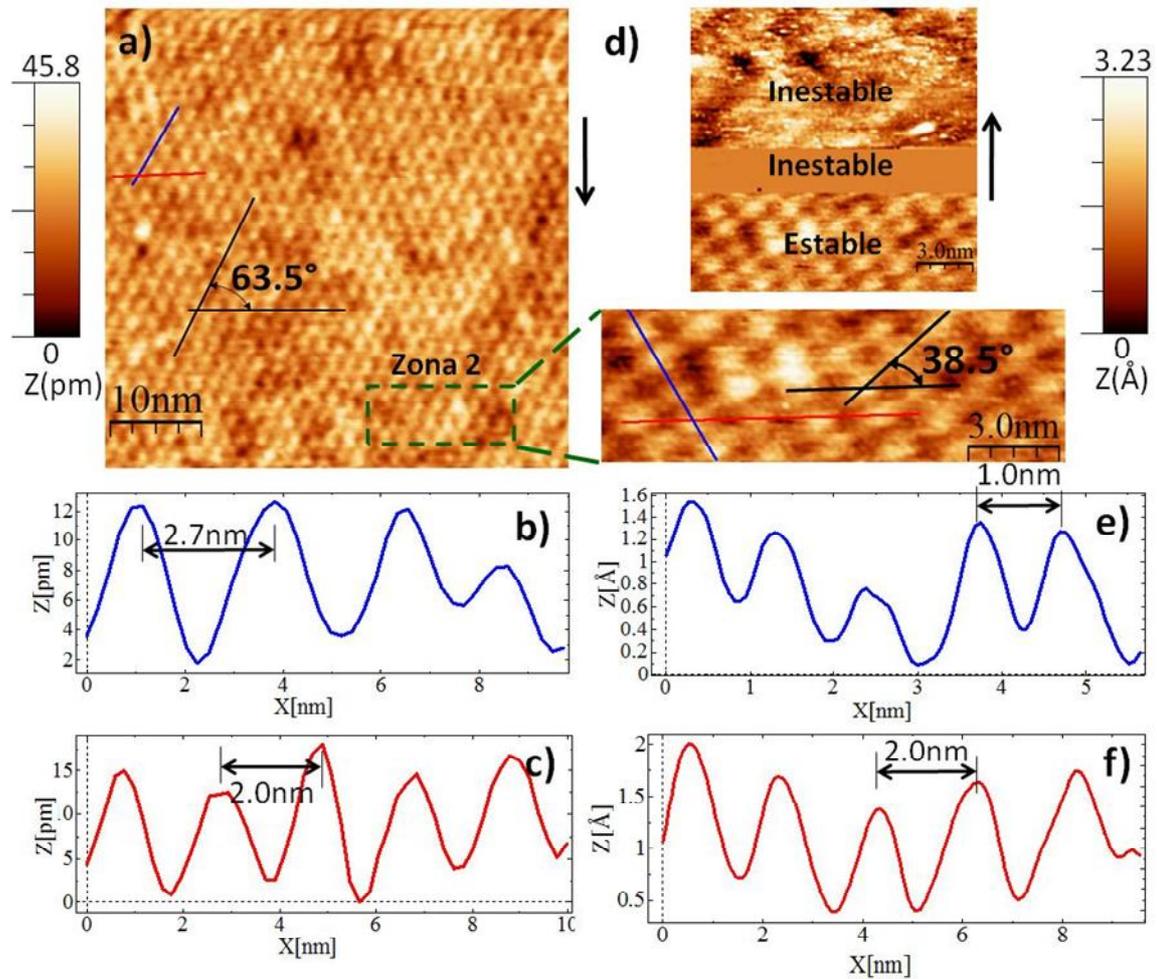
Las figuras 6.30 y 6.31 muestran otras zonas de análisis, las cuales se describen a continuación.



**Figura 6.30** Imágenes STM. a)  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(1000\times 500)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=500\text{nm/s}$ . (b, c) Detalle de la zona 1 en distintos colores de escala. La figura 6.30c muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). d) Un perfil obtenido de la figura 6.30b muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{SCAN}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en las imágenes STM.



**Figura 6.31** (a, b) Imagen STM en distintos colores de escala. La figura 6.31b muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). c) Un perfil obtenido de la figura 6.31b muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.



**Figura 6.32** a) Vista Zoom de la zona 1 de la figura 6.31a, mostrando casi un patrón hexagonal centrado, formando un ángulo de  $63.5^\circ$  entre dos ejes principales de la red.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(50 \times 50)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ . (b, c) Perfiles obtenidos de la figura 6.32a mostrando periodicidades de  $2.7\text{nm}$  (perfil en azul) y  $2.0\text{nm}$  (perfil en rojo) respectivamente. d) Vista Zoom de la zona 2 de la figura 6.32a, mostrando casi un patrón hexagonal centrado (inferior), formando un ángulo de  $38.5^\circ$  entre dos ejes principales de la red y mostrando inestabilidad de la punta (superior) al barrer la superficie a partir de una posición particular,  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $A=(15 \times 5)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=7.5\text{nm/s}$ . (e, f) Perfiles obtenidos de la figura 6.32d mostrando periodicidades de  $1.0\text{nm}$  (perfil en azul) y  $2.0\text{nm}$  (perfil en rojo) respectivamente. Correcciones de aplanamiento (flattening) y filtro Gaussiano (Gaussian smoothing) han sido desarrollado en ambas imágenes STM.

# Capítulo 7

## Discusión de Resultados

a) Errores sistemáticos originados por un defecto del instrumento (Deriva térmica y piezoeléctrica, Histéresis) muestran su efecto tanto en las imágenes STM obtenidas con el Simulador STM como en las imágenes STM obtenidas con el microscopio. Esto se corrobora en las Imágenes STM del grafito; en la figura 6.9 las imágenes STM fueron registradas en tiempos distintos; en la figura 6.11 se muestra una red oblicua con parámetros de celda diferentes ( $a_1=2.26 \text{ \AA}$  y  $a_2=2.58 \text{ \AA}$  respectivamente). Estas distorsiones son generadas por la combinación de las derivas térmica y piezoeléctrica del tubo escaneador. También en las imágenes STM de las Figuras 6.1 (Silicio) y 6.10 (Grafito), existe una diferencia entre los perfiles horizontales tomados cuando la punta escanea la superficie en direcciones opuestas (hacia adelante - hacia atrás) que demuestran la existencia de histéresis debido al tubo piezoeléctrico.

b) La figura 6.1d muestra un perfil en la superficie de Si (111) obtenido con el simulador STM, que muestra una distancia entre terrazas de  $2.9 \text{ \AA}$ .

c) De la ecuación (1.3) podemos deducir:

Si  $|V_{BIAS}| = \text{constante}$  y  $I_{TUNNEL}$  aumenta entonces 'z' disminuye, es decir, la punta se aproxima a la superficie, es por ello que en la figura 6.3, en la transición de una sección a otra, se registran saltos hacia abajo en el perfil obtenido, debido a la aproximación de la punta.

Si  $I_{TUNNEL} = \text{constante}$  y  $|V_{BIAS}|$  aumenta, entonces 'z' aumenta, es decir, la punta se aleja de la superficie, es por ello que en la figura 6.4, en la transición de una sección a otra, se registran saltos hacia arriba en el perfil obtenido, debido a la retracción de la punta.

d) La velocidad de escaneo es crucial para lograr la estabilidad del lazo de realimentación. Escaneo a velocidades bajas permite obtener buenas imágenes, cosa que no sucede cuando se trabaja a velocidades altas, donde la señal se torna inestable (Figura 6.5) y hay que realizar en ambos casos un ajuste de los parámetros ganancia proporcional y respuesta integral, para estabilizar el lazo. Por tanto un escaneo muy rápido no es deseable, ya que también hay riesgo de que la punta choque con la superficie o esta última se dañe.

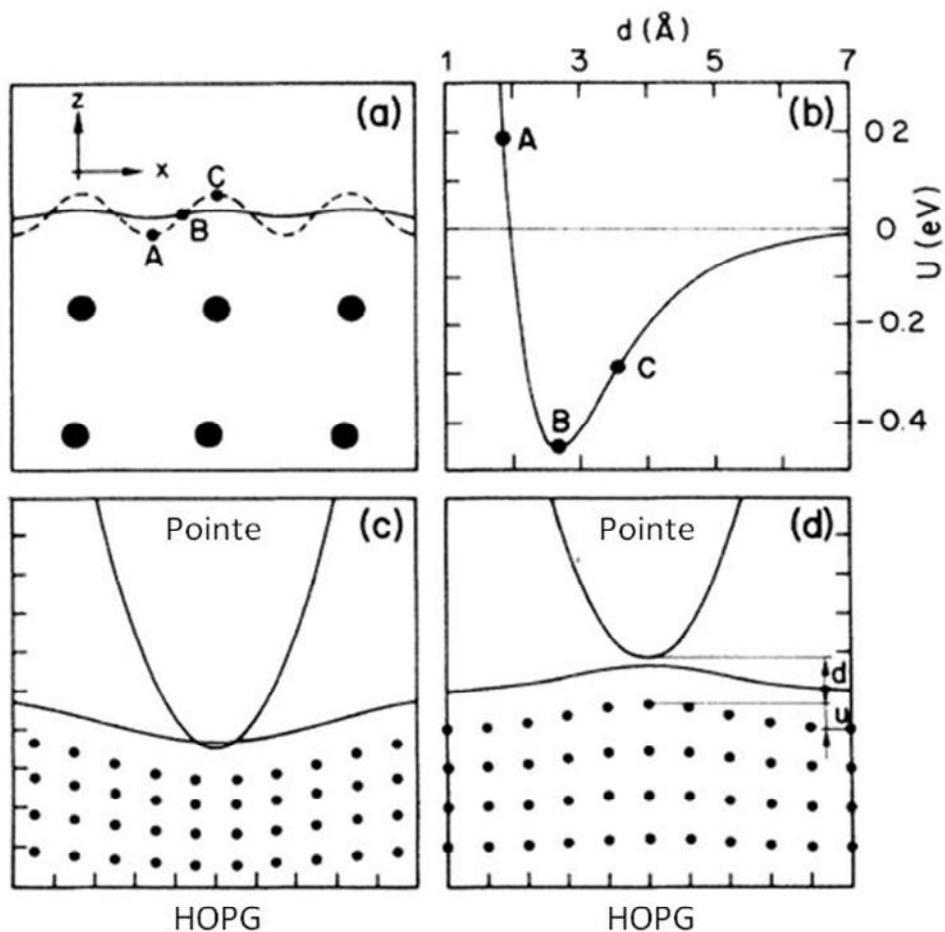
e) El tratamiento de datos (imágenes) es fundamental cuando se trabaja en Microscopia de Sondas de Barrido (STM, AFM, EFM, MFM), ya que permite obtener información precisa de las características particulares que presenta una superficie. En nuestro caso usamos las operaciones: Plano Global y Aplanar (sección 6.2.2a), las cuales permiten remover el ruido de baja frecuencia presente en la imagen y permite corregir la curvatura de background inherente como resultado de la trayectoria esférica del extremo libre del tubo piezoeléctrico cuando escanea la superficie; otra operación usada es la Transformada rápida de Fourier FFT (sección 6.2.2b), la cual realza la estructura periódica del grafito mediante la eliminación de frecuencias indeseadas y la imagen filtrada muestra un mejor contraste.

f) Las corrugaciones diferentes observadas en la sección 6.2.5 se deben a las deformaciones elásticas del grafito inducidas por la punta STM, cuando se aproxima (CGF\* es atractiva) o se aleja (CGF\* es repulsiva) de la superficie. Este resultado es coherente con los resultados presentados por Soler [55], donde la explicación de este fenómeno se muestra en la figura 7.1.

Además, de la ecuación 1.3 podemos deducir:

Si la corriente túnel de referencia  $I_{\text{SetPoint}} = \text{constante}$  y  $|V_{\text{BIAS}}|$  disminuye entonces la punta se aproxima a la superficie ('z' disminuye), luego la contribución global de las fuerzas (CGF) es repulsiva y la corrugación aumenta, esto se muestra en las imágenes STM de la figura 6.12.

Si  $|V_{\text{BIAS}}| = \text{constante}$  y  $I_{\text{SetPoint}}$  disminuye entonces la punta se aleja de la superficie ('z' aumenta), luego la CGF resulta atractiva y la corrugación disminuye, esto se muestra en las imágenes STM de la figura 6.13.



**Figura 7.1** a) Contorno de densidad de estados locales constante (línea discontinua) y contorno de densidad de carga total (línea solida). Los círculos llenos (color negro) indican la posición de los átomos de carbón de las dos capas superiores. b) Potencial usado para la interacción de la punta y la superficie. Esquema de la compresión (c) y expansión (d) del grafito por la punta en los puntos A y C, respectivamente, de (a).

g) El proceso térmico que se realizó a las dos muestras de Grafeno, jugó un rol fundamental en las imágenes obtenidas por STM. La muestra de Grafeno G101, presenta mayor contaminación respecto a la segunda muestra G102. Esta diferencia se debe a que la segunda muestra fue sometida a una temperatura más elevada y durante un tiempo mayor, respecto de la primera. La temperatura favorece por un lado la sublimación de contaminantes (adheridos a la superficie) y la difusión de los átomos en direcciones preferenciales, formando de esta manera diferentes terrazas.

h) Las muestras de Grafeno (G101 y G102) analizadas por STM, presentan terrazas lisas y rugosas. La muestra de Grafeno G102 presenta un número mayor de terrazas lisas respecto de la muestra G101. El espaciamiento entre terrazas varía entre (0.68-9.63) Å para G101 y entre (1.0-15.2) Å para G102.

i) Se pudo identificar patrones de forma casi hexagonal en las imágenes STM para ambas muestras, siendo visible más claramente en la muestra G102 respecto de G101. La figura 6.32d (parte superior), representa un zoom de una zona de la figura 6.32a, donde se visualiza al comienzo del escaneo un patrón casi hexagonal, pero a medida que el escaneo avanza, ya no obtenemos el mismo patrón, debido a la inestabilidad de la punta.

j) La forma y tamaño de la sonda (punta) es fundamental para trabajar en modo STM, por tanto hay que mejorar el procedimiento electroquímico para obtener puntas estables.

# Capítulo 8

## Conclusiones

-La resolución atómica de una superficie de Grafito (HOPG) fue obtenida con un Microscopio de Efecto Túnel que trabaja en condiciones de ultra alto vacío, a temperatura ambiente (Room Temperature Ultra High Vacuum Scanning Tunneling o RT UHV STM, en inglés).

-Cada medida (Imagen STM) es modificada por las características de operación ( $V_T$ ,  $I_T$ ,  $V_{SCAN}$ , etc.) y el instrumento de medición (Punta STM), además la punta STM sigue caminos diferentes en casos diferentes.

-Después del tratamiento térmico, la muestra de Grafeno depositada en un sustrato de carburo de Silicio 3C-SiC (111), presenta terrazas lisas o rugosas. Las imágenes han sido obtenidas con un RT UHV STM.

-En las terrazas lisas, existe un patrón hexagonal con parámetros de celda diferentes al que se obtiene con una imagen STM del Grafeno. Uno no sabe si se trata de una reconstrucción o de una malla de coincidencia con el Carburo de Silicio.

# Perspectivas

- Obtención de la resolución atómica del Grafeno por Microscopia de Efecto Túnel y medir simultáneamente el gradiente de la fuerza de interacción entre la punta y la superficie de Grafeno por Microscopía de Fuerza Atómica.

-Realizar la espectroscopía Corriente/Voltaje (I vs. V), para medir las propiedades electrónicas del Grafeno.

# Referencias Bibliográficas

- [1] Max Born. ‘The statistical interpretation of quantum mechanics’. *Nobel Lecture*, 1954.
- [2] Ivar Giaever. ‘Electron Tunneling and Superconductivity’. *Nobel Lecture*, 1973.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. *Appl. Phys. Lett.*, **40**: 178–180, 1982.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, **49**: 57–61, 1982.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer. “Scanning Tunneling Microscopy-From Birth To Adolescence”. *Nobel Lecture*, 8 Dec. 1986.
- [6] D. Eigler, E. Schweizer. *Nature* **344**: 524-526, 1990.
- [7] A. Marchenko, J. Cousty et L. Pham V. *Langmuir* **18**: 1171, 2002.
- [8] J. Cousty et L. Pham V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**: 599-603, 2003.
- [9] J. Cousty, A. Marchenko. Structure moléculaire de l’interface entre différentes solutions d’alcanes et une surface solide : alliage, ordre et désordre.
- [10] G. Binnig, C. Quate and Ch. Gerber. *Phys. Rev. Lett.* **56**: 930, 1986.
- [11] Y. Martin and HK Wrickramasinghe. *Appl. Phys. Lett.* **50**:1455, 1987.
- [12] B. D. Terris, J. E. Stern, D. Rugar and H. J. Mamin. *Phys. Rev. Lett.* **63**: 2669, 1989.
- [13] T. Iri, H. Shiba, H. Nishikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**: 1441-1445, 1992.
- [14][http://www.omicron.de/products/spm/low temperature instruments/lt\\_stm/media/lt\\_stm\\_1.pdf](http://www.omicron.de/products/spm/low_temperature_instruments/lt_stm/media/lt_stm_1.pdf)
- [15][http://www.omicron.de/products/spm/variable temperature instruments/vt\\_stm/media/vt\\_stm\\_1.pdf](http://www.omicron.de/products/spm/variable_temperature_instruments/vt_stm/media/vt_stm_1.pdf)
- [16] P. R. Wallace. The band Theory of Graphite. *Physical Review* **71**: 622-634, 1947.
- [17] H. P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann, and G. O. Fischer. *Zeitschrift Für Naturforschung B* **17**: 150, 1962.
- [18] A. Van Bommel, J. Crombeen and A. Van Tooren. *Surface Science* **48**: 463, 1975.
- [19] I. Forbeaux, J. Themlin, and J. Debever. *Physical Review B* **58**: 16396, 1998.
- [20] C. Oshima, A. Itoh, E. Rokuta and T. Tanaka. *Solid State Communications* **116**: 37, 2000.
- [21] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Yiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. *Science* **306**: 666, 2004.
- [22] A. Ouerghi, A. Kahouli, D. Lucot, M. Portail, L. Travers, J. Gierak, J. Penuelas, P. Jegou, A. Shukla, T. Chassagne and M. Zielinski. *Appl. Phys. Lett.* **96**: 191910, 2010.

- [23] R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres and A. Geim. *Science* **320**: 1308, 2008.
- [24] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone. *Science* **321**: 385-388, 2008.
- [25] J. Tersoff, D. R. Hamann. *Phys. Rev. B* **31**: 805, 1985.
- [26] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.* **6**: 57, 1961.
- [27] A. Carladous. Emission photonique dans un microscopie à effet tunnel, application à l'étude de nano-contacts metal/semiconducteur. Thèse de doctorat, Université Toulouse III, 2000.
- [28] J.-M. Friedt and É. Carry; "Introduction to the quartz tuning fork". *Am. J. Phys.* **75**: 415-422, 2007.
- [29] K. Karrai and R. D. Grober. *Appl. Phys. Lett.* **66**: 1842, 1995.
- [30] H. Edwards, L. Taylor, W. Duncan and A. J. Melmed. *J. Appl. Phys.* **82**: 980, 1997.
- [31] F. Giessibl. *Appl. Phys. Lett.* **73**: 26, 1998.
- [32] S. Hembacher, F. Giessibl, J. Mannhart, C. Quate. *Appl Phys. Sci.* **100**: 12539-12542, 2003.
- [33] T. Arai and M. Tomitori, *J. Appl. Phys.* **39**: 3753-3757, 2000.
- [34] H.O. Ozer, M. Atabak, A. Oral. *Appl. Surf.Sci.*, 210: 12, 2003.
- [35] Y. Sugimoto, K. Morita. *Phys Rev. B* **81**: 245322, 2010.
- [36] M. Abramowitz, I. A. Stegun. Handbook of mathematical Functions-9<sup>th</sup> edition. DOVER, 1970.
- [37] F. J. Giessibl. *Rev. Mod. Phys.* **75** (3):949, 2003.
- [38] Ijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**: 56-58, 1991.
- [39] E. Fitzer, K.-H. Köchling, H. P. Boehm, H., Marsh. "Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)"; *Pure Appl. Chem.* **67**, 473-506, 1995.
- [40] F. Rodríguez-Reinoso. "Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbón". *Carbón* **27**: 305-312, 1989.
- [41] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183, 2007.
- [42] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Rev. Modern Phys.* **81**, 109, 2009.
- [43] A. Geim, K. Novoselov. 'Graphene'. *Nobel Lecture*, 2010.
- [44] <http://www.omicron.de/>
- [45] [http://www.specs.de/cms/front\\_content.php?idcat=237](http://www.specs.de/cms/front_content.php?idcat=237)

- [46] <http://www.citizencrystal.com/images/pdf/k-cfs.pdf>
- [47] <http://www.epotek.com/SSCDocs/datasheets/H77.PDF>
- [48] <http://www.epotek.com/SSCDocs/datasheets/H21D.PDF>
- [49] <http://208.106.197.158/store/pc/viewPrd.asp?idproduct=150&idcategory=22>
- [50] L. Libioulle et al. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1995.
- [51] M. Fotino. *Appl. Phys. Lett.* **60**: 2935, 1992.
- [52] <http://www.specs-zurich.com/en/STM-Simulator.html>
- [53] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro. *Rev. Sci. Instrum.* **78**: 013705, 2007.
- [54] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, and E. Tosatti. *Europhys. Lett.* **48**: 112, 1986.
- [55] J. M. Soler, A. M. Baro, and N. García, and H. Rohrer. *Physical Review Letters* **57**: 444, 1986.

## LISTA DE SÍMBOLOS

SPM	: Scanning Probe Microscopy.
STM	: Scanning Tunneling Microscopy.
AFM	: Atomic Force Microscopy.
NC-AFM	: Non Contact Atomic Force Microscopy.
MFM	: Magnetic Force Microscopy.
EFM	: Electrostatic Force Microscopy.
UHV	: Ultra High Vacuum.
RT	: Room Temperature.
HOPG	: Highly Ordered Pyrolytic Graphite.
$I_{\text{TUNEL}}$	: Corriente de Túnel.
$I_{\text{SP}}$	: Corriente Túnel de referencia (SetPoint).
$V_{\text{T}}$	: Voltaje Bias ( $V_{\text{Bias}}$ ).

# ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Premios Nobel de Física (1986).....	2
1.2 Logotipo IBM, átomos de Xe en Ni (110), Rango: (50x50) Å <sup>2</sup> .....	3
1.3 Representación esquemática de un Microscopio de Efecto Túnel (por Michael Smith) .	8
1.4 Modos de operación del Microscopio de Efecto Túnel: a) Corriente constante y b) altura constante .....	9
1.5 Tensión de polarización aplicada entre la punta y la superficie.....	10
1.6 Esquema representando el tunelamiento.....	10
1.7 La Punta STM tiene una forma arbitraria pero es asumida localmente esférica con radio de curvatura R.....	12
1.8 Modos de operación del Microscopio STM/AFM combinado.....	15
1.9 Estructura cristalina de ciertos alótropos del carbono: (a) Diamante. (b) Grafito. (c) Fulerenos C <sub>60</sub> . (d) Nanotubo de carbono y (e) Grafeno.....	17
1.10 a) Tres orbitales híbridos sp <sup>2</sup> y un orbital 2p <sub>z</sub> para el átomo de carbono en el grafito. b) Solapamiento frontal σ y solapamiento lateral π. c) Apilamientos ABAB (izquierda) y ABCABC (derecha).....	18
1.11 Estructura cristalina del grafito. Red hexagonal y base de 4 átomos de carbono.....	19
1.12 Vista superior de la monocapa superficial del grafito (Izquierda) y Vista perspectiva, mostrando la estructura en capas (Derecha).....	20
1.13 Red hexagonal 2D definido (Izquierda) y Estructura 2D del Grafeno (Derecha) .....	21
1.14 Molécula fulereno C <sub>60</sub> , nanotubos de carbón y grafito formados a partir de hojas de Grafeno, es decir, monocapas de átomos de carbón ordenados en forma de un panal de abejas [41] .....	22
1.15 Estructura de bandas del Grafeno aislado.....	23
2.1 Fotografía del conjunto del microscopio.....	26
2.2 Cabezal principal del microscopio.....	27
2.3 Bridas de acero inoxidable. ....	28
2.4 Recinto de preparación de muestras.....	29
2.5 a) Columna STM/AFM. b) Cabezal STM/AFM. c) Vista lateral del cabezal.....	31

3.1 a) Alicate de boca semirredonda con cuchilla. b) Pinzas de manipulación. c) Diapasón encapsulado. d) Diapasón no encapsulado.....	32
3.2 Vistas inferior (a), superior (b) y lateral (c) del trípode Omicron. ....	33
3.3 Trípode Omicron con un diapasón fijado en posición horizontal con pegamentos Epoxy. ....	34
3.4 a) Microscopio Óptico Binocular. b) Fuente de flujo de aire caliente, el cual posee un control de temperatura y otro de flujo. c) Alambre de Pt/Ir (80% Pt, 20% Ir). d) Alicate de corte de calidad, especial para obtener puntas STM mecánicamente.....	35
3.5 (a, b) Pinzas micrométricas. c) Fuente de iluminación. d) Objetivo del Microscopio Binocular. e) Fuente de flujo de aire caliente. f) Vista zoom de la imagen en recuadro rojo. ....	36
3.6 a) Representación esquemática del movimiento de burbujas en el ataque electroquímico ‘Normal’ e ‘Inverso’ bajo un voltaje AC. b) Perfil de dos puntas de tungsteno obtenidas por ataques electroquímicos diferentes.....	38
3.7 Configuración de ataque electroquímico usado para la fabricación de puntas STM.....	38
3.8 Sonda del Microscopio STM/AFM con una punta de Pt/Ir pegada en uno de sus brazos vibrantes. ....	39
3.9 Equipo usado en la fabricación de puntas STM por ataque electroquímico. ....	40
3.10 a) Vista frontal del trípode Omicron usado para trabajar sólo en modo STM. b) Vista lateral de la sonda STM: Punta soldada en el trípode y cortada mecánicamente.....	41
4.1 Diagrama esquemático del proceso de calentamiento por emisión termoiónica y bombardeo de electrones.....	43
5.1. Módulo de Control BIAS .....	44
5.2 Ventana del Controlador Z. ....	45
5.3 Módulo del Control de Escaneo.....	46
6.1 (a, b) Imágenes STM del Si (111) obtenidas con el simulador, en direcciones opuestas de escaneo (hacia adelante y hacia atrás). c) Perfiles horizontales: hacia adelante (curva roja) y hacia atrás (curva azul). d) Perfil mostrando escalones atómicos en la superficie de Si (111). $I_T=100\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(20\times 20)\text{nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=50\text{nm/s}$ . ....	47
6.2 Histéresis del Tubo Piezoeléctrico escaneador.....	48

6.3 a) Imagen STM del Si (111) obtenida con el simulador STM, registrada para diferentes corrientes túnel de referencia. b) Perfil que muestra una aproximación de la punta hacia la superficie a medida que la corriente túnel aumenta. $V_T=+500\text{mV}$ , $(20 \times 20) \text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=50\text{nm/s}$ . .....	49
6.4 a) Imagen STM del Si (111) obtenida con el simulador STM, registrada para diferentes voltajes de polarización ( $V_{\text{BIAS}}$ ). b) Perfil que muestra un alejamiento de la punta desde la superficie a medida que el Voltaje Bias aumenta. $I_T=100\text{pA}$ , $(20 \times 20) \text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=50\text{nm/s}$ . .....	50
6.5 a) Imagen STM del Si (111) obtenida con el simulador STM, registrada para diferentes velocidades de escaneo ( $V_{\text{SCAN}}$ ). b) Perfil que muestra una mayor inestabilidad a mayores velocidades de escaneo. $I_T=100\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(20 \times 20) \text{ nm}^2$ .....	51
6.6 a) Imagen STM experimental del grafito. b) Error de la regulación en la corriente túnel de referencia. $I_T=200\text{pA}$ , $V_T=+300\text{mV}$ , $(5 \times 5) \text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ . .....	53
6.7 a) Imagen STM original. (b, c) Operación ‘Plano Global’ para la Imagen STM original y la aplicación de ‘Autoescala Z’. (d) Background parabólico y (e) resultado de operación ‘Aplanar’ en la imagen anterior, figura 4c. f) Perfiles después de realizar las operaciones: ‘Plano global’ (curva en verde) y ‘Aplanar’ (curva en rojo). $I_T=200\text{pA}$ , $V_T=+300\text{mV}$ , $(5 \times 5) \text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ . .....	54
6.8 a) Imagen STM original. b) FFT de la imagen STM ‘a’ en el espacio de frecuencias. c) Resultado después del filtrado en el espacio de frecuencias. d) Resultado después de filtrado en el espacio real. $I_T=200\text{pA}$ , $V_T=+300\text{mV}$ , $(5 \times 5) \text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ .....	55
6.9 (a,b) Imágenes STM del HOPG en modo corriente constante tomados a diferentes tiempos de escaneo inicial: $t_1 = 0$ and $t_2 = 8'28\text{s}$ . (c,d) Perfiles verticales en zonas comunes (1,2) y (3,4). $I_T=40\text{pA}$ , $V_T=+300\text{mV}$ , $(400 \times 400) \text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=400\text{nm/s}$ . Dirección de escaneo para las dos imágenes STM: hacia adelante-hacia abajo (Indicado por flechas rojas).....	55
6.10 a) Imagen STM del grafito (escaneo hacia adelante). b) Imagen ‘a’ filtrada con FFT. c) Imagen STM (escaneo hacia atrás). d) Imagen ‘c’ filtrada con FFT. e) Perfiles horizontales: hacia adelante (curva verde) y hacia atrás (curva roja). $I_T=200\text{pA}$ , $V_T=+300\text{mV}$ , $(5 \times 5) \text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ .....	56
6.11 a) Imagen STM del grafito, filtrada con FFT. b) Red Oblicua: $a_1=2.26 \text{ \AA}$ , $a_2=2.58 \text{ \AA}$ , ángulo $72^\circ$ . Círculos blancos y azules: Posiciones teóricas de los átomos de carbono $\alpha$	

y $\beta$ que forman una red hexagonal. $I_T=200\text{pA}$ , $V_T=+300\text{mV}$ , $(5\times 5)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ .	57
6.12 Imágenes STM del grafito, filtrada con FFT para dos Voltajes Bias distintos: a) $V_T= -300\text{mV}$ and b) $V_T= -100\text{mV}$ . (c) Perfiles comunes obtenidos: Curva verde: $V_T=-300\text{mV}$ y Curva Roja: $V_T=-100\text{mV}$ . $I_T=50\text{pA}$ , $(5\times 5)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=10\text{nm/s}$ . Direcciones de escaneo par las dos imágenes STM: $\rightarrow\downarrow$ .	58
6.13 Imágenes STM del grafito, filtrada con FFT para dos corrientes túnel de referencia: $I_T=70\text{pA}$ (a) y $I_T=140\text{pA}$ (b). (c) Perfiles comunes obtenidos con diferentes $I_T$ : $I_T=70\text{pA}$ (Curva verde) y $I_T=140\text{pA}$ (Curva roja). $V_T=+300\text{mV}$ , $(5\times 5)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=10\text{nm/s}$ . Direcciones de escaneo par las dos topografías: $\rightarrow\downarrow$ .	59
6.14 Sensor QPlus (Sonda AFM/STM): Diapasón piezoeléctrico y punta Pt/Ir.	60
6.15 Espectro de frecuencias de la sonda: Diapasón con punta de Pt/Ir fija. a) Frecuencias de resonancia diferentes. Rango $[21000-41000]\text{ Hz}$ . $\Delta f=76.63\text{Hz}$ . b) Espectro de frecuencia para el modo de flexión del diapasón. Rango $[28600-31000]\text{ Hz}$ . $\Delta f=9.67\text{Hz}$ . $f_R=29632.55\text{Hz}$ , $Q=167$ , $A=19.69\text{u}$ .	62
6.16 Imágenes STM con vistas zoom diferentes para cada caso. a) Imagen STM inicial (b, c, d) Vistas Zoom de las Zonas I, II y III respectivamente.	64
6.17 a) Imagen STM de partida. b) Perfil con diferentes tamaños de paso entre terrazas. $I_T=100\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(500\times 500)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Correcciones de aplanamiento (flattening) y ajuste de plano han sido desarrollados en la imagen STM.	65
6.18 a) Imagen STM de la zona I de la Figura 6.16a. (b, d) Perfiles con diferentes tamaños de paso entre terrazas. $I_T=100\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(200\times 200)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=100\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.	65
6.19 a) Imagen STM de la zona II de la Figura 6.16b. (b, d) Perfiles con diferentes tamaños de paso entre terrazas. $I_T=100\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(50\times 50)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.	66
6.20 a) Vista zoom de la zona III de la figura 6.16c. b) Perfil de la línea azul en la figura 6.20a, distancia entre protuberancias: $d=2.8\text{nm}$ . c) Incremento de contraste de la figura 6.20a para mostrar las protuberancias que no resaltan a simple vista. d) Superposición de 7 pequeños círculos que muestran algunas protuberancias redondas en la imagen. $I_T=100\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(20\times 20)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=20\text{nm/s}$ . Correcciones de aplanamiento (flattening) y ajuste de plano han sido desarrollados en la imagen STM.	66

6.21 Imágenes STM en diferentes zonas de la muestra. a) $I_T=50\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(500\times 500)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=250\text{nm/s}$ . (b, c) Perfiles obtenidos de la figura 6.21a, mostrando diferentes tamaños de paso entre terrazas. d). $I_T=50\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(500\times 500)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . (e, f) Perfiles obtenidos de la figura 6.21d, mostrando diferentes tamaños de paso entre terrazas. Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en las dos Imágenes STM. ....	67
6.22 a) Imagen STM en otra zona distinta de la muestra. (b, c) Perfiles con diferentes tamaños de paso entre terrazas. $I_T=50\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(500\times 500)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la Imagen STM. ....	68
6.23 a) Imagen STM en modo dinámico. b) Cartografía de cambio de frecuencia de resonancia y c) Cartografía de excitación (disipación). Estos resultados fueron obtenidos a corriente túnel promedio de $\langle I_T \rangle = 20\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $A_0=16\mu\text{m}$ , $(200\times 200)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=100\text{nm/s}$ . (d, e) Perfiles con diferentes tamaños de paso entre terrazas. Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.....	68
6.24 Imagen STM inicial. Las cuatro zonas enumeradas: 1, 2, 3 y 4 serán objeto de análisis posteriores. $I_T=50\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(2\times 2)\text{ }\mu\text{m}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen. Las figuras 6.25, 6.26, 6.27 y 6.28 describen con más detalle las características de cada una de las diferentes zonas que han sido remarcadas en un recuadro en la figura 6.24. La característica común de éstas superficies, es que muestran terrazas lisas y rugosas (S: smooth terrace, R: Rough terrace) con separaciones comprendidas entre $(1 \rightarrow 13.8)\text{ \AA}$ . ....	70
6.25 Imagen STM. (a, b) Detalle de la zona 1 en distintos colores de escala. La figura 6.25b muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). c) Un perfil obtenido de la imagen (a) muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas. $I_T=50\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(200\times 200)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.....	71
6.26 Imagen STM. (a, b) Detalle de la zona 2 en distintos colores de escala. La figura 6.26b muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). c) Un perfil obtenido de la imagen (a) muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas. $I_T=50\text{pA}$ , $V_T=+500\text{mV}$ , $(200\times 200)\text{ nm}^2$ , $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.....	72
6.27 Imagen STM. (a, b) Detalle de la zona 3 en distintos colores de escala. La figura 6.27b muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R:	

Rough). c) Un perfil obtenido de la imagen (a) muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.....73

6.28 Imagen STM. a) Detalle de la zona 4, donde se muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). b) Un perfil obtenido de la imagen (a) muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM. ....74

6.29 Imágenes STM. a)  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(1\times 1)\text{ }\mu\text{m}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . b) Vista Zoom de la zona 1, donde se muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough),  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(360\times 360)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . c) Vista Zoom de la zona 2, mostrando casi un patrón hexagonal centrado, formando un ángulo de  $51.2^\circ$  entre dos ejes principales de la red.  $I_T=100\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(60\times 60)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=30\text{nm/s}$ , d) Perfil obtenido de la Figura 6.29b (en rojo) mostrando diferentes tamaños de paso entre terrazas. e) Perfil obtenido de la Figura 6.29b (en azul) mostrando diferentes tamaños de paso entre terrazas. f) Perfil obtenido de la Figure 6.29c (en rojo) mostrando una periodicidad de  $2.1\text{nm}$  aproximadamente. Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en las imágenes STM ‘a’ y ‘b’ y correcciones de aplanamiento (flattening) y filtro Gaussiano (Gaussian smoothing) han sido desarrollado en la imagen ‘c’ .....75

6.30 Imágenes STM. a)  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(1000\times 500)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=500\text{nm/s}$ . (b, c) Detalle de la zona 1 en distintos colores de escala. La figura 6.30c muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). d) Un perfil obtenido de la figura 6.30b muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en las imágenes STM.....76

6.31 (a, b) Imagen STM en distintos colores de escala. La figura 6.31b muestra claramente la distinción entre terrazas lisas (S: Smooth) y rugosas (R: Rough). c) Un perfil obtenido de la figura 6.31b muestra diferentes tamaños de paso (step edge) entre terrazas.  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(200\times 200)\text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=200\text{nm/s}$ . Solamente una corrección de ajuste de plano ha sido realizada en la imagen STM.....77

6.32 a) Vista Zoom de la zona 1 de la figura 6.31a, mostrando casi un patrón hexagonal centrado, formando un ángulo de  $63.5^\circ$  entre dos ejes principales de la red.  $I_T=50\text{pA}$ ,

$V_T=+500\text{mV}$ ,  $(50 \times 50) \text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=25\text{nm/s}$ . (b, c) Perfiles obtenidos de la figura 6.32a mostrando periodicidades de 2.7nm (perfil en azul) y 2.0nm (perfil en rojo) respectivamente. d) Vista Zoom de la zona 2 de la figura 6.32a, mostrando casi un patrón hexagonal centrado (inferior), formando un ángulo de  $38.5^\circ$  entre dos ejes principales de la red y mostrando inestabilidad de la punta (superior) al barrer la superficie a partir de una posición particular,  $I_T=50\text{pA}$ ,  $V_T=+500\text{mV}$ ,  $(15 \times 5) \text{ nm}^2$ ,  $V_{\text{SCAN}}=7.5\text{nm/s}$ . (e, f) Perfiles obtenidos de la figura 6.32d mostrando periodicidades de 1.0nm (perfil en azul) y 2.0nm (perfil en rojo) respectivamente. Correcciones de aplanamiento (flattening) y filtro Gaussiano (Gaussian smoothing) han sido desarrollado en ambas imágenes STM.....78

7.1 a) Contorno de densidad de estados locales constante (línea discontinua) y contorno de densidad de carga total (línea solida). Los círculos llenos (color negro) indican la posición de los átomos de carbón de las dos capas superiores. b) Potencial usado para la interacción de la punta y la superficie. Esquema de la compresión (c) y expansión (d) del grafito por la punta en los puntos A y C, respectivamente, de (a).....81