

ELECTRODEPOSITION OF NICKEL FILMS AND THEIR CHARACTERIZATION BY AFM AND STM

Lesvia López^{a*}, Carlos Rojas^a, Antonio Monsalve^b and, José Daniel Martínez^c

^a Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

^b Lab. De Materiales del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, IVIC, Altos de Pipe, Venezuela.

^c Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

*E-mail: lopezlesviar@gmail.com.

Received: 15-07-2024

Accepted: 12-09-2024

Published: 27-03-2025

ABSTRACT

This work reports the results obtained from depositing metallic Ni thin films (TF) on Cu and Si substrates via Electrodeposition and deposition by cathodic cyclic voltammetry. Initially, Electropolishing (EP) was conducted on Cu samples to reduce surface roughness, while Si substrates underwent HF immersion to remove superficial Si oxide and enhance substrate conductivity. The nanostructures were morphologically characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Proximity Microscopy: Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Tunneling Microscopy (STM). Additionally, sharp tips of W were electrochemically etched (EE) for STM characterization. AFM measured the nickel thin films thicknesses, congruent with theoretically estimated values for each technique, ranging from 128nm to 236nm. EE-fabricated W tips for STM had minimum radii of 167nm. Spatial resolution of 2D and 3D topographic images measured with STM exceeded that of AFM, primarily due to smaller dimensions of EE-fabricated tips compared to AFM probes. Results highlight the importance of flat substrates for facilitating topography and thickness observation of deposited films with Proximity Microscopies. Prior characterization of substrates enables distinguishing between contributions to topography from the film and substrate.

Keywords: thin film; deposition; electropolishing; electrochemical etching; microscopy.

ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE NÍQUEL Y SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE AFM Y STM

RESUMEN

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos al depositar películas delgadas (PD) de Ni sobre sustratos de Cu y de Si tipo-n (100) vía Electrodeposición y Deposición por Barrido Catódico. Previo a la deposición, se realizó electropulido a los sustratos de Cu para disminuir su rugosidad superficial; mientras que los sustratos de Si fueron inmersos en HF para remover el óxido superficial. Las PD se caracterizaron en cuanto a su morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía de Efecto Túnel (STM). A su vez, se fabricaron puntas afiladas de W vía Ataque Electroquímico (AE) para ser usadas en la caracterización con STM, las cuales resultaron de radios mínimos de hasta 167nm. Los espesores de las PD de Ni medidas con AFM, comprendidos entre 128nm hasta 236nm, fueron congruentes con los valores estimados teóricamente para cada técnica. En este trabajo, la resolución espacial de las imágenes topográficas de las muestras medidas con STM resultó mayor a la obtenida con AFM; lo cual se atribuye mayormente a que las dimensiones de las puntas fabricadas por AE son inferiores a las puntas empleadas en AFM. Los resultados obtenidos permiten concluir acerca de la importancia de disponer de sustratos con superficies microscópicamente planas para facilitar la observación de la topografía y el espesor de las películas depositadas con las Microscopías de Proximidad; así como el caracterizar previamente los sustratos para poder discernir la contribución a la topografía entre la película y el sustrato.

Palabras claves: películas delgadas, electropulido, deposición, ataque electroquímico, microscopía.

INTRODUCCIÓN

La deposición electroquímica de metales sobre sustratos conductores es una técnica de amplio uso en aplicaciones

industriales para fines protectores, decorativos y de contacto eléctrico, especialmente por su versatilidad y bajo costo. En el caso de aplicaciones para almacenamiento magnético o para espintrónica es útil su uso para controlar

la deposición de películas ferromagnéticas sobre metales no magnéticos y sobre semiconductores. Este trabajo se centra en la caracterización de películas delgadas de níquel depositadas electroquímicamente sobre sustratos de cobre policristalino y silicio monocristalino. Utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía de Barrido por Efecto Túnel (STM), con puntas fabricadas mediante ataque electroquímico, se busca medir el espesor de estas películas y comparar estos resultados con los espesores calculados para cada técnica. El objetivo principal es evaluar la precisión y la complementariedad de ambas microscopías para el estudio de películas delgadas metálicas en términos de espesor y rugosidad superficial. Esta comparación se fundamenta en los principios de formación de imágenes inherentes a cada microscopía. En el caso del Microscopio de Efecto Túnel (STM), la imagen se genera a partir de la corriente túnel establecida entre una punta conductora y la superficie de la muestra, que a su vez debe ser conductora o semiconductor. Esta exigencia de conductividad limita considerablemente el rango de materiales que pueden ser analizados por STM. Por otro lado, el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) basa su funcionamiento en las interacciones de fuerza atómica entre una punta afilada y la superficie de la muestra, sin requerir necesariamente que esta sea conductora. Esta versatilidad permite analizar una amplia gama de materiales, incluyendo polímeros, biomoléculas y superficies no conductoras. La combinación de STM y AFM resulta invaluable en el estudio de películas electroquímicas, ya que permite obtener una caracterización complementaria de las mismas. Al comparar las imágenes obtenidas por ambas técnicas, es posible evaluar la continuidad y homogeneidad de las películas, además de determinar su espesor y morfología. Esta sinergia entre ambas microscopías proporciona una visión más completa de la estructura y propiedades de las películas electroquímicas.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Todos los procedimientos electroquímicos descritos a continuación fueron realizados con un potenciostato VoltaLab 80 PGZ402 en conjunto con el programa VoltaMaster 4; los cuales se llevaron a cabo en una celda electroquímica (CE) que contiene un electrodo de referencia (ER), un electrodo auxiliar (EA), un electrodo de trabajo (ET) y la solución. En la Tabla 1 se listan los reactivos empleados.

Tabla 1. Lista de reactivos usados

Fórmula Química	Pureza (%)	Casa comercial
H ₃ PO ₄	85.0	Rieden-de Haën
HOCH ₂ CH ₂ OH	99.5	Anachemia
NiSO ₄ · 6H ₂ O	99.0	Desconocida
H ₃ BO ₃	99.8	Rieden-de Haën
HF	48.0	Rieden-de Haën
KOH	85.0	Merk

Los sustratos a recubrir consistieron de placas rectangulares de Cu policristalino/baquelita de 1.0cm x 2.5cm (espesor de Cu ~35µm) y de silicio monocristalino tipo-n (100) de dimensiones 1.00cm x 2.00cm x 0.08cm. Antes de la deposición se realizó un tratamiento superficial sobre los sustratos, y dado que estos son de naturaleza química distinta, se usaron dos procedimientos diferentes, descritos a continuación.

Electropulido del sustrato de cobre

El electropulido se realizó en una CE tal como se muestra en la figura 1. El ER empleado fue de Ag/AgCl, el EA una pieza esférica de platino y el sustrato de Cu fungió como el ET. Todos los electrodos sumergidos en una solución de 50mL de ácido fosfórico (H₃PO₄) al 55% con 50mL de etilenglicol (HOCH₂CH₂OH) al 48%. La técnica empleada para el electropulido fue una cronopotenciometría de un ciclo a 45mA durante 10 minutos, obteniendo una superficie brillante. La masa perdida de cobre durante el procedimiento resultó de 0.0054 g.

Limpieza química del sustrato de silicio

La limpieza se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en [1] empleando una solución de ácido fluorhídrico (HF) y sumergiendo los substratos de silicio durante dos minutos con el fin de remover la capa de óxido superficial (SiO_2) y a su vez, favorecer la conducción eléctrica necesaria para posteriormente hacer la deposición por técnicas electroquímicas. La limpieza hecha sobre dos substratos de Si fue:

- Substrato C: Se colocó una gota de HF 0.75% sobre el substrato de Si.
- Substrato D: Se sumergió el substrato en la solución de HF al 2.29%. La parte posterior del substrato fue aislada con cinta adhesiva previo a realizar la inmersión en el ácido para evitar la limpieza en esta zona.

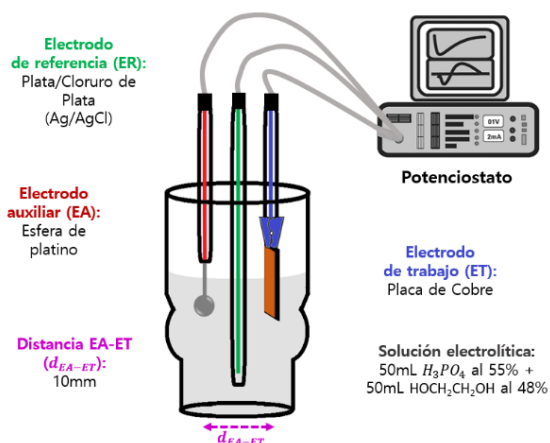


Fig 1. Esquema del montaje para electropulido del Cu.

Deposición electroquímica de Ni

La deposición electroquímica fue llevada a cabo en una CE con 100 mL de una solución 0.5M de sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 0.5M de ácido bórico (H_3BO_3), un ER de calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) con solución 3M de KCl, una moneda de Ni como EA (diámetro 27 mm y espesor 10 mm) y el substrato a recubrir como ET. El esquema del montaje se puede observar en la figura 2, donde el substrato a recubrir se sumergió 10 mm por debajo del menisco de la solución.

Deposición electroquímica de Ni sobre Cu

La condición empleada fue una cronopotenciometría de -10 mA durante 5 s (Muestra A) y de 60 s (Muestra B), obteniendo dos muestras con recubrimientos de níquel depositados sobre los substratos de cobre.

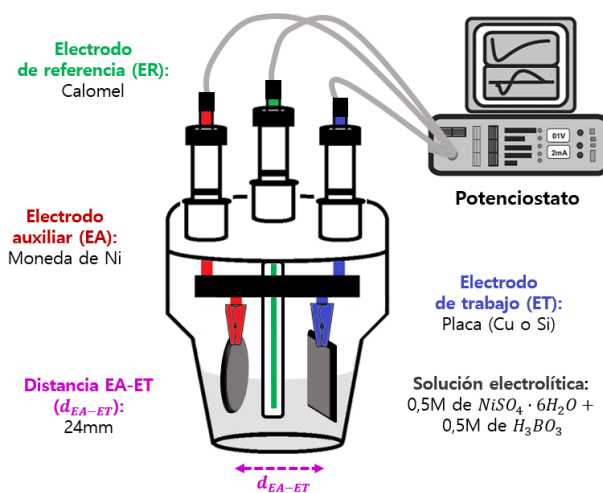


Fig 1. Esquema del montaje para electrodeposición de Ni sobre Cu y Si.

Deposición electroquímica de Ni sobre Si

La electrodeposición se realizó mediante una voltametría cíclica de barrido catódico (VCBC) usando los siguientes parámetros: $P_0 = -0.55$ V, $P_1 = -15$ V, $P_2 = -0.55$ V y $v = 3$ V/s. La deposición bajo estas condiciones no recubre completamente toda la superficie expuesta del substrato de silicio, siendo las muestras C y D las excepciones:

- Muestra C: la VCBC con 100 ciclos (986s), se hizo sobre el substrato C obteniendo una deposición de Ni únicamente en la zona donde se colocó la gota de HF (Fig. 3a).
- Muestra D: usando el substrato D como ET, la VCBC se realizó dos veces (1936s), cada una con 100 ciclos. Esto debido a que posterior a realizar los primeros 100 ciclos se obtuvo un recubrimiento incompleto en la zona expuesta. Luego de repetir la VCBC se logró un recubrimiento de Ni prácticamente completo sobre el substrato de Si (Fig. 3b).

En la práctica se observó que, de no hacer esta limpieza con HF, no se obtenía depósito de Ni sobre el Si; siendo este paso necesario, pero no definitivo, para garantizar la formación de la película de Ni sobre el sustrato de Si.

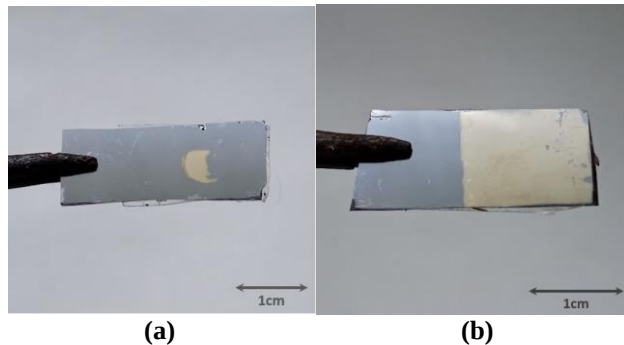


Fig. 3. Recubrimiento de níquel electrodepositado sobre los sustratos de silicio. (a) muestra C, (b) muestra D.

Fabricación de puntas para STM: Ataque electroquímico

El esquema del montaje empleado para la elaboración de puntas de tungsteno se muestra en la figura 4, donde se señala la CE con una solución 2M de hidróxido de potasio (KOH), una malla cilíndrica de acero inoxidable como EA (diámetro 45 mm, alto 6.5 mm y espesor 1 mm), el ER de calomel en 3M de KCl y como ET un alambre de W de diámetro 0.3 mm, el cual es sostenido por un tornillo micrométrico utilizado para controlar la longitud sumergida del alambre (L_s).

Inicialmente se realizó una voltametría lineal en un rango de -1V a 1V obteniendo una corriente difusional de 22 mA en un rango de 0V a 1V, a partir de la cual se seleccionó 0.5 V como el voltaje de trabajo. Luego, se hizo una cronoamperometría a 0.5 V, de la cual se obtuvo que la ruptura del alambre se da entre los 15 a 20 minutos. El experimento se detuvo manualmente justo después de producirse la ruptura del alambre a través de la observación de la caída de la densidad de corriente “J” (mA/cm^2) en la gráfica J vs V generada simultáneamente por el programa Voltmaster 4. Denominamos tiempo de retraso “ t_r ” al transcurrido desde la caída de corriente hasta el apagado de la fuente.

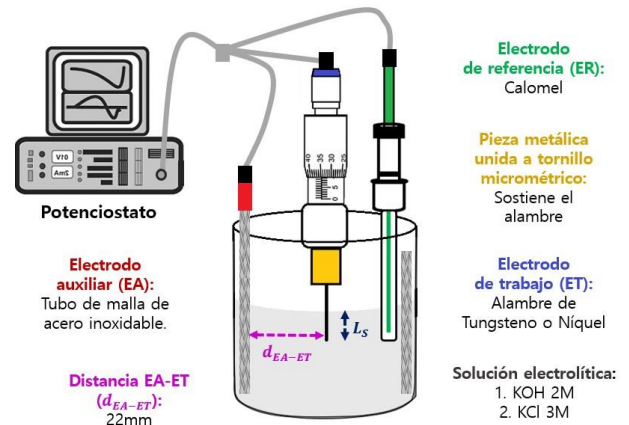


Fig 4. Esquema de ataque electroquímico

Limpieza química de las puntas de W para STM

Basándose en el tratamiento presentado por Hockett y Creager (1993) en [2], las puntas de W fueron sumergidas en una solución de HF al 50% durante 3 minutos y, transcurrido este tiempo, se limpiaron con agua destilada. El tratamiento descrito se realizó a cada punta justo antes de medir con la misma en el STM, esto con la finalidad de remover la capa aislante de óxido de tungsteno superficial que impide la detección de la corriente de túnel durante las mediciones en el STM.

Preparación de muestras de de Ni/Si para STM

Para garantizar la conducción eléctrica de las películas de Ni depositadas sobre los sustratos de Si tipo n (100), se fabricó un puente de conducción entre el portamuestras metálico y la película delgada de Ni (véase la figura 5). Para, finalizar, el puente se hizo adhiriendo un alambre muy delgado de plata al portamuestras metálico y a la película de Ni empleando pintura de Ag.

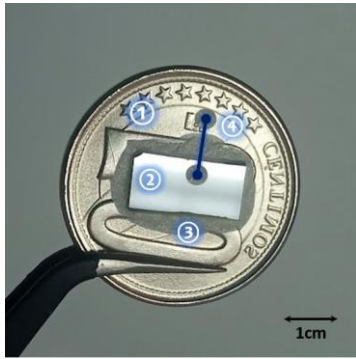


Fig 5. Puente de conducción de Ag para STM. ① moneda que funge como portamuestras metálico, ② muestra, ③ película de Ag, ④ puente conductor de Ag entre la película de Ni y el portamuestras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación del espesor de las películas de Ni

Para estimar el espesor del recubrimiento de Ni electrodepositado se debe calcular la masa de Ni reducida en cada sustrato.

$$m_{dep} = (1,095 \text{ g/Ah})(10\text{mA}) \cdot t \quad (1)$$

$$m_{dep} = (|Q| \cdot P_A) / (F \cdot n_{oxi}) \quad (2)$$

La masa de níquel depositada sobre el sustrato de cobre por cronopotenciometría se calcula usando la fórmula (1), mientras que la masa de níquel depositada sobre el sustrato de silicio por voltametría cíclica de barrido catódico (VCBC) se determina utilizando la fórmula (2). El parámetro “t” es el tiempo de deposición en horas, “Q” la carga eléctrica total generada durante la deposición por VCBC, “P_A” el peso atómico del Ni, “F” la constante de Faraday y “n_{oxi}” el número de oxidación del Ni (+2).

La película de Ni se puede modelar como un paralelepípedo de espesor “h” y área “a”, cuyo volumen es el cociente de la masa depositada “m_{dep}” y la densidad del Ni (ρ = g/mL). Usando ambas relaciones se obtiene la expresión para determinar el espesor de la película de níquel:

$$h = m_{dep} / (\rho \cdot a) \quad (3)$$

La Tabla 2 contiene los datos de masa depositada “m_{dep}”, área recubierta “a” y espesor teórico “h_{teo}” de las películas de Ni depositadas sobre los sustratos de cobre (muestra A y B) y de silicio tipo-n (muestra C y D).

Tabla 2. Espesores teóricos de las películas de Ni depositadas sobre Cu y Si.

Muestra	m _{dep} (μg)	a (cm ²)	h _{teo} (nm)
A	15	0.80	21
B	183	0.90	228
C	13.11	0.14	106
D	164.51	1.34	137

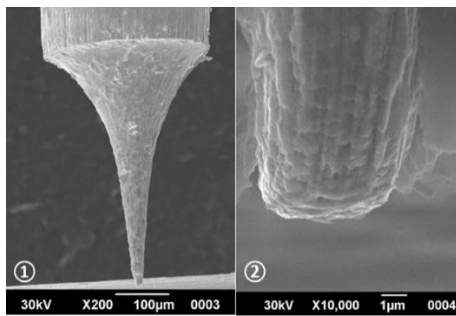
Puntas de W para Microscopía de Efecto Túnel

En la tabla 3 se presentan los datos de la longitud sumergida “L_s” del alambre de W debajo del menisco de la solución, el tiempo de retraso “t_r” que se tarda en detener el experimento justo después de que se produce la punta, el radio “r” y el aspecto observado por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de tres puntas de W fabricadas por AE. Las micrografías tomadas por SEM se muestran en la figura 6.

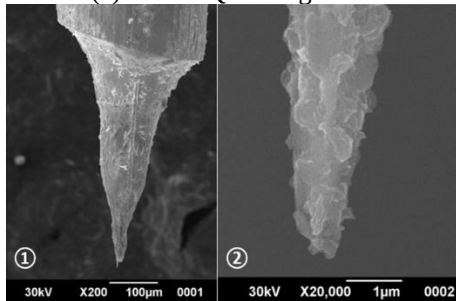
De los resultados presentados en la tabla 3 se tiene que al detener los experimentos con “t_r” superiores a 0.9 s, los radios de las puntas superan los miles de nanómetros, obteniendo un aspecto de punta roma. Mientras que al detener el AE a “t_r” inferiores a 0.5 s, los radios de las puntas son del orden de las centenas de nanómetros con aspectos afilados. Se concluye que el tiempo de retraso “t_r” de apagado del experimento en la técnica de ataque electroquímico es determinante en el radio final de la punta.

Así mismo, conforme más corto sea este tiempo “t_r”, menor será el radio final de la punta, aportándole así un aspecto afilado. La longitud sumergida del alambre también influye en el radio final de la punta como se aprecia en la Tabla 3. Al disminuir 5 mm de longitud sumergida, el radio final decrece alrededor de 100 nm. Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos por Ibe et al. en [3].

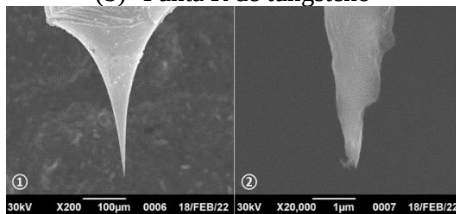
Hay diversos factores, más allá de los parámetros nombrados, que pueden influir en la simetría de las puntas. Entre ellos se pueden mencionar: la forma geométrica del contraelectrodo [4], la distribución de los iones OH^- al fondo del menisco, la presencia de burbujeo en la solución, el uso del mismo electrolito varias veces para fabricar varias puntas, la alineación vertical entre el alambre con el plano horizontal del contraelectrodo o incluso que el soporte de la punta no haya estado en el centro del contraelectrodo [5].



(a) Punta Q de tungsteno.



(b) Punta R de tungsteno



(c) Punta S de tungsteno

Fig 6. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de electrones secundarios de puntas de W fabricadas por ataque electroquímico. (a) Punta Q, (b) Punta R y (c) Punta S

Conforme más corto sea este tiempo “ t_r ”, menor será el radio final de la punta, aportándole así un aspecto afilado. La longitud sumergida del alambre también influye en el radio final de la punta como se aprecia en la Tabla 3. Al

disminuir 5 mm de longitud sumergida, el radio final decrece alrededor de 100 nm. Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos por Ibe et al. en [3].

Tabla 3. Puntas de W obtenidas por STM

Punta	L_s (mm)	$(t_r \pm 0,01)$ s	r (nm)	Aspecto
Q	10	0.90	2292	Cónica
R	10	0.10	260	Cónica irregular
S	5	0.50	167	Cónica

Hay diversos factores, más allá de los parámetros nombrados, que pueden influir en la simetría de las puntas. Entre ellos se pueden mencionar: la forma geométrica del contraelectrodo [4], la distribución de los iones OH^- al fondo del menisco, la presencia de burbujeo en la solución, el uso del mismo electrolito varias veces para fabricar varias puntas, la alineación vertical entre el alambre con el plano horizontal del contraelectrodo o incluso que el soporte de la punta no haya estado en el centro del contraelectrodo [5].

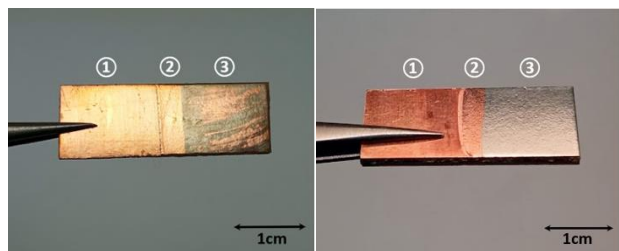
Estudio topográfico superficial de las muestras fabricadas

Las muestras listadas a continuación fueron las seleccionadas para analizar por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y por Microscopía de Efecto Túnel (STM):

- Muestra A (MA): sustrato de Cu recubierto con Ni (CuNi) via ED durante 5s.
- Muestra B (MB): sustrato de Cu recubierto con Ni (CuNi) via ED durante 60s.
- Muestra C (MC): sustrato de Si tipo-n recubierto con Ni (SiNi) mediante VCBC de 100 ciclos (968s).
- Muestra D (MD): sustrato de Si tipo-n recubierto con Ni (SiNi) mediante VCBC de 200 ciclos (1936s).

Las fotografías de las MA y MB se aprecian en la figura 7. La muestra B exhibe un recubrimiento homogéneo y completo sobre toda la superficie sumergida durante la

electrodeposición, de apariencia plateada y algo rugosa; mientras que la muestra A presenta un recubrimiento incompleto, de apariencia opaca y oscura. Esto se atribuye al corto tiempo de deposición del experimento (5 segundos) el cual resultó ser muy bajo para recubrir completamente la zona sumergida en solución.



(a) Muestra A (CuNi), 5s. (b) Muestra B (CuNi), 60s.

Fig 7. Substratos de Cu recubiertos con Ni. En cada imagen se señalan 3 zonas: ① Cu sin tratamiento, ② Cu electropulido y ③ área recubierta con Ni. (a) Muestra A con (5s). (b) Muestra B (60s).

En la figura 8 se muestra una imagen SEM de electrones retrodispersados de la superficie de la muestra C, donde se observa una película de níquel porosa. Estos resultados se atribuyen a la evolución de hidrógeno durante la deposición por barrido catódico, como lo explican Avelino et al. [6]. La evolución de H_2 durante la deposición genera burbujas que enmascaran la superficie del electrodo (substrato) localmente, introduciendo defectos microscópicos en la película depositada.

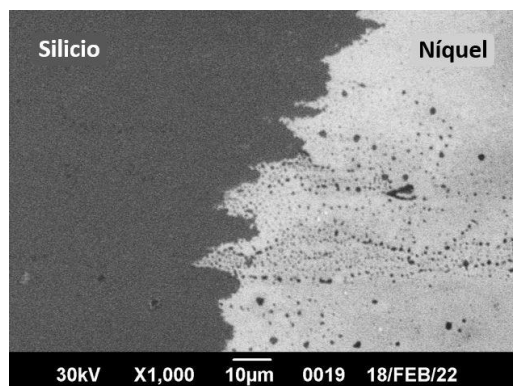


Fig 8. Imagen SEM de electrones retrodispersados. Muestra C. Substrato de Si recubierto con Ni mediante voltametría cíclica de barrido catódico.

El alto contraste en la micrografía de la figura 8 se debe a la diferencia en el número atómico Z entre el silicio ($Z = 14$) y el níquel ($Z = 28$).

Caracterización mediante AFM

Las medidas topográficas de las muestras A-D se realizaron con un Microscopio de Fuerza Atómica marca Agilent 5500 (SPM), con una punta de silicio, operado en modo “tapping” con un ángulo de escaneo de 45° . El área máxima de barrido que se puede realizar con este AFM es de $90 \times 90 \mu m^2$. Todas las imágenes obtenidas se procesaron mediante el programa del mismo microscopio: PicoView 1.6 SPM Control Software (Agilent Technologies 2002).

En la figura 9 se presentan las imágenes topográficas bidimensionales y los respectivos perfiles de las cuatro muestras. El área barrida fue de $90 \times 90 \mu m^2$. Las gráficas sobre cada imagen de la figura 9 contienen información de la longitud de la línea del perfil escogida sobre el área barrida, la altura del pico más alto “ P_t ” y la escala de la gráfica. En los perfiles topográficos se observa que las muestras A y B poseen mayor relieve entre las cuatro muestras, siendo la muestra B aquella con mayor rugosidad superficial, con una altura máxima de relieve de 352 nm. Las películas de Ni depositadas sobre Si presentan menor rugosidad, siendo la muestra D aquella con el recubrimiento más liso, de aproximadamente 20 nm.

Con el fin de medir el espesor de las películas depositadas, se raspó cuidadosamente una pequeña parte de la película con un escalpelo para crear un borde definido. Luego, se limpió la muestra con acetona para remover cualquier residuo.

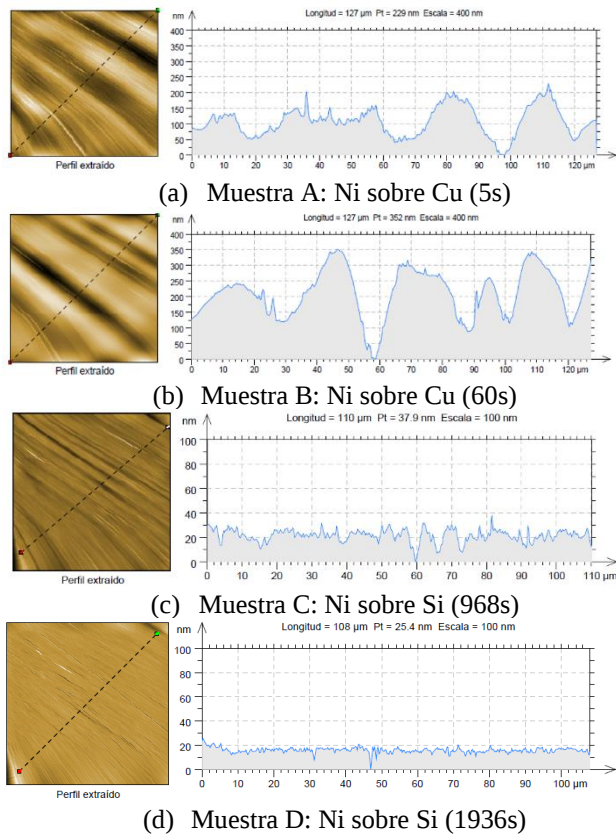


Fig 9. Perfiles topográficos de AFM en modo “tapping” de: (a) muestra A, (b) muestra B, (c) muestra C y (d) muestra D.

Con el fin de medir el espesor de las películas depositadas, se raspó cuidadosamente una pequeña parte de la película con un escalpelo para crear un borde definido. Luego, se limpió la muestra con acetona para remover cualquier residuo.

Los perfiles topográficos, junto con las imágenes tridimensionales de la interfaz película-substrato de cada una de las muestras se presentan en la figura 10. El gradiente de colores, desde el blanco, pasando por tonos marrones, hasta el negro, está asociado a las alturas estimadas de los relieves presentes en la superficie, como lo señalan las barras de escala de colores.

En general, dado que los sustratos de Cu poseen alta rugosidad, se tuvo gran dificultad al medir el espesor de las películas en las muestras A y B. En particular, no se logró determinar experimentalmente el espesor de la película de níquel depositada en la muestra A por AFM.

Estos resultados sugieren que la rugosidad del sustrato de cobre, considerablemente mayor que el espesor teórico de la película de níquel de la muestra A (21 nm), dominó las topografías medidas por AFM.

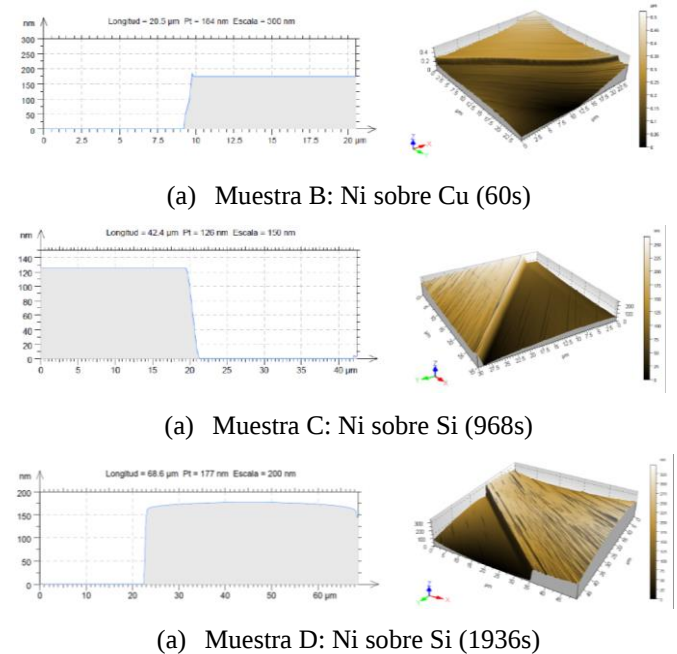


Fig 10. Perfiles topográficos (izquierda) e imágenes 3D (derecha) de las películas de Ni medidas con AFM en modo “tapping”: (a) muestra B, (b) muestra C y (c) muestra D.

Por otra parte, la determinación del espesor de la película metálica fue sencilla para las muestras C y D por tratarse de sustratos monocristalinos de silicio, que se caracterizan por ser microscópicamente planos.

La tabla 4 contiene los espesores promedio medidos para cada muestra, así como el valor teórico del espesor “ h_{teo} ” calculado de acuerdo a las técnicas empleadas. En la tabla se aprecia que las películas depositadas por barrido catódico sobre los sustratos de silicio tipo-n, muestras C y D, resultaron con espesores promedio cercanos a aquellos predichos teóricamente, al igual que la película delgada depositada sobre la muestra B.

Tabla 4: Espesor de películas de Ni medidos por AFM

	MB	MC	MD
$h_{exp} \text{ (nm)}$	248	150	138
	300	72	139
	187	125	142
	199	150	164
	184	163	193
	290	160	126
	127	102	144
	305	111	170
	217	125	152
	303	123	176
$\overline{h_{exp}} \text{ (nm)}$	236	128	164
$h_{teo} \text{ (nm)}$	228	107	137

Caracterización mediante STM

Las medidas se realizaron con un Microscopio de Efecto Túnel marca NATSYCO Modelo STM SS2, usando las puntas de W fabricadas por ataque electroquímico. El área máxima de barrido que se puede realizar con este microscopio es de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$.

En principio, los STM pueden analizar substratos conductores y semiconductores [7]. En la práctica, varias puntas contactaron con las muestras C y D dado que no se podía detectar la corriente túnel. Chaika [8] analizó superficies de Si con corrientes en el orden de los picoamperios; sin embargo, el microscopio NATSYCO sólo opera con corrientes en un rango de 0.1nA hasta 100 nA. Tomando en consideración que el níquel es un conductor eléctrico, se fabricó un puente de conducción entre el portamuestras metálico y la película de níquel (descrito anteriormente) con el fin de mejorar la conducción eléctrica entre la superficie de la muestra y la punta.

El modo de operación empleado fue del tipo corriente constante, con ángulo de barrido de 0° , un voltaje de polarización y una corriente túnel de 1 V y 0.1 nA para las muestras depositadas sobre Cu (muestras A y B) y 2 V y 0.1 nA para las muestras depositadas sobre Si tipo-n (muestras C y D). Todas las imágenes del microscopio fueron procesadas con el programa de acceso libre Gwyddion 2.61, el cual es una herramienta para la

visualización y análisis de datos de SPM desarrollado por el Instituto de Metrología de la Republica Checa.

Las imágenes topográficas 2D y 3D tomadas con el STM de las películas de Ni de todas las muestras se encuentran en la figura 11. El barrido se realizó en un patrón de área cuadrado señalado en cada imagen.

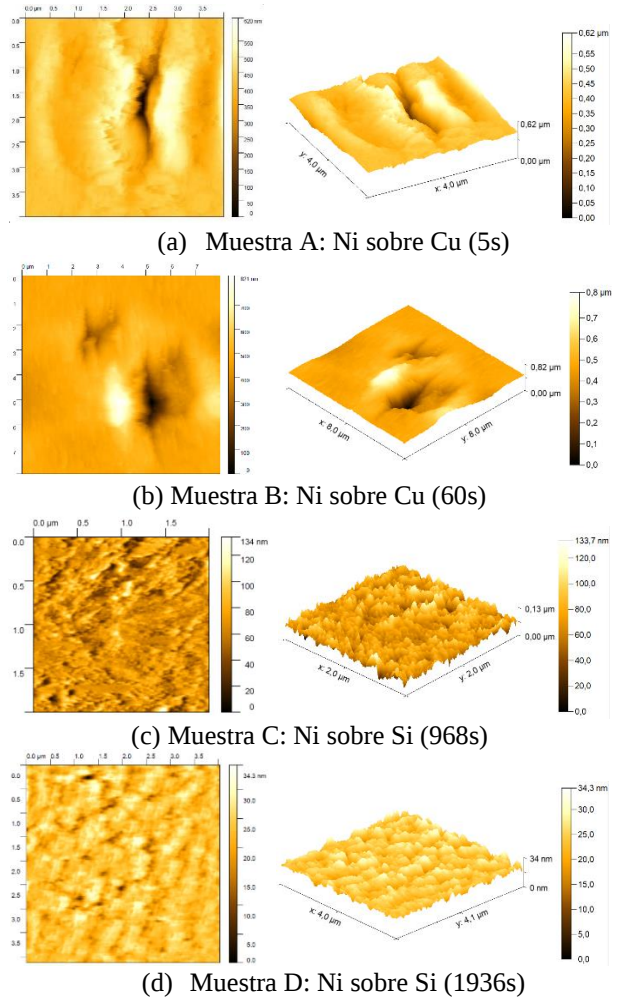


Fig 11. Imágenes bidimensionales y tridimensionales del STM en modo corriente constante de (a) muestra A, (b) muestra B, (c) muestra C y (d) muestra D.

En las muestras A y B se observó la presencia de huecos o surcos. Para las muestras C y D, los relieves de la muestra C presentan mayores alturas que aquellos medidos en la muestra D, Dicha relación concuerda con aquella observada con los perfiles topográficos de las muestras C y D medidos por AFM (fig. 9). En la figura 11 se aprecia

una diferencia en la resolución de las imágenes de las muestras A y B en comparación con las muestras C y D. Esto se atribuye a que las muestras C y D están conformadas por sustratos semiconductores.

En la práctica no fue posible medir los espesores de los recubrimientos de las películas depositadas con el STM debido a la posición de la cámara interna del microscopio, que se encuentra en un ángulo lateral, lo cual complica el posicionamiento de la punta lo más cercano posible al escalón o interfaz entre la película y el sustrato. En la figura 12 se observa el ángulo de visión de la cámara interna del STM, donde se aprecia una punta de W fabricada por ataque electroquímico y la superficie de la muestra C. Esta imagen fue tomada antes de medir con el STM, es por ello que la punta está “lejos” de la superficie.



Fig 12. Imagen óptica, tomada con la cámara interna del STM, de una punta de W fabricada por Ataque Electroquímico. La superficie a estudiar en la imagen corresponde a la muestra C.

Comparación del STM y AFM

En la figura 13 se encuentran las imágenes tridimensionales de cada muestra tomadas con el microscopio de efecto túnel (STM) y con el microscopio de fuerza atómica (AFM), con áreas de escaneo similares para facilitar la comparación. Los relieves medidos con STM y AFM de las muestras A y B presentan una forma de columnas paralelas. Esta característica se atribuye tanto a la película de níquel depositada, como a la superficie del sustrato de cobre. En las muestras C y D no se observó

esta estructura con las imágenes de STM obtenidas. En general, al comparar ambas microscopías se aprecia que las alturas máximas de las películas de níquel medidas STM y con AFM concuerdan entre sí, resultando:

- Muestra A: 59.5nm (STM) y 45nm (AFM).
- Muestra B: 34.8nm (STM) y 35nm (AFM).
- Muestra C: 39.2nm (STM) y 18nm (AFM).
- Muestra D: 34.5nm (STM) y 14nm (AFM).

De la figura 13 se observa que el detalle y la resolución superficial de las imágenes observadas con la STM resulta superior a lo logrado con la AFM en este trabajo.

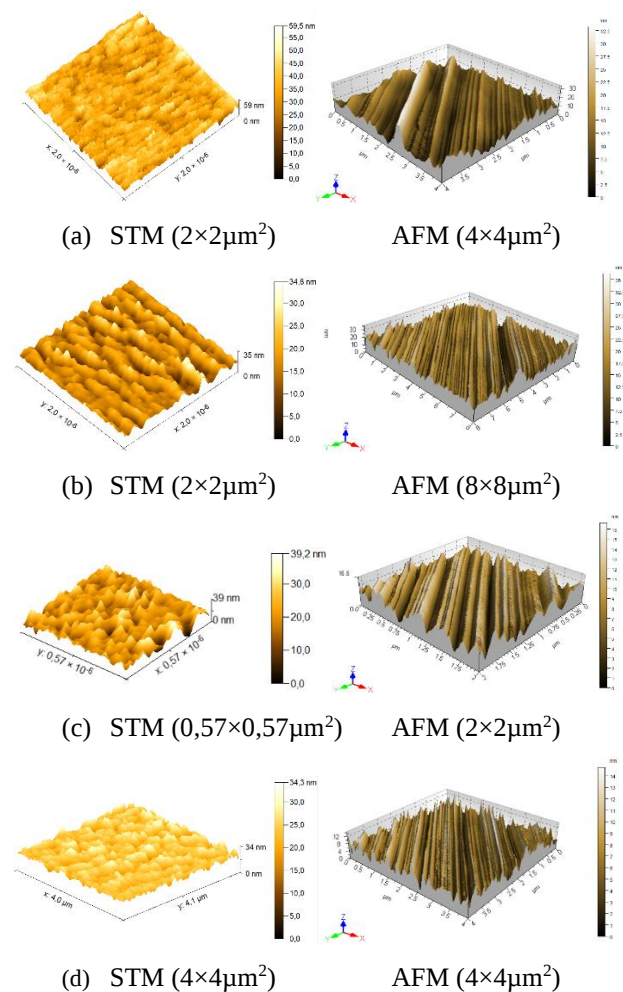


Fig 13. Imágenes 3D de STM (izquierda) y AFM (derecha) de: (a) muestra A (NiCu 5s) (b) muestra B (NiCu 60s), (c) muestra C (NiSi 968s) y (d) muestra D (NiSi 1936s).

DISCUSIÓN GENERAL

La diferencia en la resolución apreciada en ambas microscopías (AFM y STM) se puede relacionar a las dimensiones de las puntas usadas en cada una de ellas. En la Microscopia de Proximidad, el radio de la punta es la característica principal que influye en la resolución de las imágenes obtenidas. Cuanto menor sea el radio, menor será la característica superficial que se podrá resolver con dicha punta. Una punta afilada podrá resolver lateralmente características más pequeñas que una punta con un radio mayor [9]. El ángulo de apertura de la punta también determina la resolución final. Las puntas de tungsteno fabricadas son mayormente con forma cónica, mientras que las puntas de AFM son de forma piramidal. Se puede inferir también que, por la naturaleza del tipo de interacción física, las bajas dimensiones de las puntas de W y las distancias mínimas entre la punta y la muestra en Microscopia Efecto Túnel, fue posible entonces medir con la STM la profundidad de valles presentes en las superficies de las muestras y, por tanto, obtener también mayor resolución vertical en el eje “z” a diferencia de lo logrado con AFM.

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización mediante AFM y STM revelan una clara diferencia en la rugosidad de las películas de níquel depositadas sobre sustratos de cobre (muestras A y B) y silicio (muestras C y D). Las películas sobre cobre presentan una rugosidad significativamente mayor en comparación con aquellas depositadas sobre silicio. Esta diferencia se atribuye a la naturaleza monocristalina y la superficie microscópicamente plana del silicio tipo-n (100), que favorecen un crecimiento más uniforme y liso de la película de níquel. En cuanto al espesor de las películas, se observa una buena correlación entre los valores experimentales y teóricos.

CONCLUSIONES

En un sustrato recubierto por una película delgada, la presencia en el sustrato de crestas y valles con

dimensiones comparables al espesor de la película, causan gran dificultad en la determinación experimental de dicho espesor, dado que los valles y crestas predominan en las imágenes topográficas de las Microscopias de Proximidad. Es idóneo disponer de superficies microscópicamente planas si se desea medir espesores de recubrimientos, puesto que la rugosidad del sustrato afecta la medida del espesor de la película. Se recomienda caracterizar la topografía inicial de los sustratos previo a recubrirlos, con el fin de determinar con Microscopías de Proximidad la contribución del sustrato a la topografía de la película delgada.

CONFLICTOS DE INTERÉS

Los autores declaran que no hay conflicto de intereses.

REFERENCIAS

- [1] Cleaning Procedures for Silicon Wafers. <https://www.inrf.uci.edu/wordpress/wpcontent/uploads/sop-wet-silicon-solvent-clean.pdf>. Accessed: 2021-09-21.
- [2] Lisa A Hockett and Stephen E Creager (1993) “A convenient method for removing surface oxides from tungsten STM tips”. *Review of scientific instruments*, 64(1):263–264.
- [3] Jhon P Ibe, Paul P Bey Jr, Susan L Brandow, Robert A Brizzolara, Nancy A Burnham, Daniel P DiLella, Kok P Lee, Christie RK Marrian, and Richard J Colton (1990) “On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy”. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8(4):3570–3575.
- [4] Rakesh K Prasad and Dilip K Singh (2020) “Low cost electrical probe station using etched tungsten nanoprobe: role of cathode geometry”. *Nano Express*, 1(2):020042.
- [5] Gobind Basnet (2013) “Fabrication of tungsten tips suitable for scanning probe microscopy by

- electrochemical etching methods”. University of Arkansas,
- [6] André Avelino Pasa and Munford, Maximiliano Luis (2006) “Electrodeposition”.
- [7] Mauricio Arroyave Franco (2008) “La Microscopía de Barrido por Sonda: Herramienta básica en las nanociencias”. Revista Universidad EAFIT, 44(151):67–83.
- [8] Alexander N Chaika (2016) “Electron Orbital Contribution in Distance-Dependent STM Experiments”. In Microscopy and Analysis. IntechOpen,
- [9] Peter Eaton and Krystallenia Batziou (2019) “Artifacts and practical issues in atomic force microscopy”. Atomic Force Microscopy: Methods and Protocols, pages 3–28,