

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

**Desarrollo de técnica de Microscopia de Fuerza Atómica
modo de medición de Capacitancia por Función de
Transferencia (TFC-AFM)**

Tesis que presenta

Platt Pou Carlos Guillermo

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Codirectores de la Tesis:

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán

Dr. Rafael Ramírez Bon

Santiago de Querétaro, Qro.

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Noviembre 2015

CLASIF.. CO 00269
ADQUIS.. CO-285-SS1
FECHA: 22-Julio-2016
PROCED.. Don-2016
\$ _____

ID. 227094-1001



Cinvestav

Center for Research and Advance Studies
of the Polytechnic Institute
Querétaro Unit

**Technical development of Atomic Force Microscopy Capacitance measurement
mode by Transfer Function (TFC-AFM)**

Thesis presented

by:

Platt Pou Carlos Guillermo

For the degree

of:

Master in Science

specializing

in:

Materials

Thesis Directors:

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán

Dr. Rafael Ramírez Bon

CINVESTAV of the IPN Querétaro Unit, Santiago de Querétaro, Querétaro, November
of 2015

Comprender las cosas que nos rodean es la mejor preparación para comprender las cosas que hay más allá.

Hipatia

Resumen

Maestría en Ciencias
Especialidad en Materiales
Por Carlos Guillermo Platt Pou

Las técnicas convencionales de caracterización de capacitancia que usan un equipo RLC, son incapaces de medir las propiedades eléctricas a una escala nanométrico por que requieren de un área grande de la estructura para hacer pruebas, por esta razón se están desarrollando nuevas técnicas de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), donde el radio de la punta de 20 nanómetros es una herramienta ideal para realizar medidas localmente.

En este trabajo nos centraremos en el desarrollo de una nueva modalidad de Microscopia de Fuerza Atómica para obtener mediciones de capacitancia en forma puntal y en forma de imágenes, llamamos a esta técnica Microscopia de Fuerza Atómica modo de medición de Capacitancia por Función de Transferencia TFC-AFM. En la cual se aplica un enfoque de identificación de sistemas a un circuito resistencia-capacitancia (RC) para determinar la constante dieléctrica en una resolución nanoscópica. Esta técnica no requiere un sensor de capacitancia, solo requiere algunos instrumentos, una tarjeta de adquisición de datos y un generador de función de señales, volviendo fácil su implementación en cualquier AFM.

Este nuevo método muestra una concordancia adecuada con las mediciones convencionales usando un equipo Resistencia-Inductancia-Capacitancia (RLC) en una película dieléctrica de TiO₂-SiO₂-PMMA. También se realizó mediciones en forma de imagen de capacitancia de un nano alambre de Ni con un diámetro aproximado de 100nm en una matriz de alúmina.

Abstract

Master degree in Science
of Materials
by Carlos Guillermo Platt Pou

The conventional capacitance characterization techniques that utilize an equipment RLC are incapable of measuring electrical properties at nano-scale, because they require of a big area of the structure to make test, for this reason they are being develop new techniques of characterization using Atomic Force Microscopy (AFM), where the radius of the tip of 20 nanometers is an ideal tool to perform local measurements.

In these work we are focus in the development of a new modality of Atomic Force Microscopy to obtain capacitance measurements in punctual form and in the form of pictures, we call these technique Atomic Force Microscopy mode of capacitance measurement by Transfer Function (TFC-AFM). In which it is applied a focus of system identification at a circuit resistance-capacitance (RC) to determinate the dielectric constant at a nano-scale resolution. These technic doesn't require a capacitance sensor, it only require a few instruments, a data acquisition target and a function generation, becoming its implementation easy in any AFM.

These new method shows a good agreement with the conventional measurements using a Resistance-Inductance-Capacitance equipment (RLC) in a dielectric film of TiO₂-SiO₂-PMMA. There also perform measurements in the way of capacitance image of a Ni nanowire of an approximate radius of 100nm in a matrix of alumina.

A mi madre y hermanos por el apoyo brindado, sin el cual no se hubiera podido emprender esta etapa de mi vida, sin su ayuda nada hubiera sido posible.

Agradecimientos

A Conacyt y Cinvestav por brindar los medio económicos, materiales y el apoyo necesario para la realizar este proyecto.

A mis compañeros de laboratorio Eleazar León Sabina, Aime Gutiérrez Peralta, Cristian Enríquez Flores y en especialmente a Edgar Cruz Valeriano, el cual brindo una guía a seguir con sus conocimientos y asesorías oportunas.

A los Doctores Martin Yáñez Limón, Rafael Ramírez Bon y Luis Gerardo Trápaga Martínez por la atención otorgada a un servidor y por dar continuación a la labor del doctor Francisco Espinoza.

Al Doctor Francisco Javier Espinoza Beltrán por permitirme acceder a su grupo de trabajo, guiarme, brindarme apoyo, lo recordare siempre, descanse en paz.

Carlos Guillermo Platt Pou

Noviembre 2015

Índice

Capítulo 1 Introducción	12
1.1 Presentación	12
1.2 Motivación	13
1.3 Objetivo	14
1.3.1 Objetivo General	14
1.3.2 Objetivos Particulares	14
1.4 Materiales de pruebas	15
1.4.1 TiO ₂ -SiO ₂ -PMMA	15
1.4.2 Elaboración	15
1.4.3 Composición	16
1.4.4 Estructura	16
1.5 Materiales y técnicas de capacitancia	17
1.5.1 Capacitores tipo MIM con TiO ₂ -SiO ₂ -PMMA como parte dieléctrica	17
1.5.2 Depósito y caracterización de materiales híbridos TiO ₂ -SiO ₂ -PMMA	18
1.5.3 Microscopia de Barrido de Capacitancia (SCM)	19
1.5.3.1 Métodos de no contacto	19
1.5.3.2 Métodos de contacto	20
Capítulo 2 Fundamentos teóricos	22
2.1 Fundamentos teóricos de microscopia	22
2.1.1 Microscopia de Barrido de Sondas (MBS)	22
2.1.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	23
2.1.3 Microscopia de Fuerza Eléctrica de Contacto (c-EFM).	25
2.2 Fundamentos teóricos de propiedades eléctricas	26
2.2.1 Sólidos y Conducción Eléctrica	26
2.2.2 Aislantes	27
2.2.3 Conductores	27
2.2.4 Metales y el Modelo de Electrones Libres	27
2.2.5 Semiconductores	27
2.2.6 Conductividad	28
2.2.7 Resistencia, Conductancia y Conductividad	29
2.2.8 Capacitancia	30
2.2.9 Capacitor	30
2.2.10 Leyes de Kirchhoff	31
2.2.10.1 Ley de Corriente Kirchhoff	31

2.2.10.2 Ley de Tensión de Kirchhoff	31
2.3 Fundamentos teóricos matemáticos	32
2.3.1 Transformada de Laplace	32
2.3.2 La transformada bilateral de Laplace	33
2.3.3 La transformada inversa bilateral de Laplace	33
2.3.4 La transformada unilateral de Laplace	34
2.3.5 Función escalón unitario $u(t)$	34
2.3.6 Función impulso unitario $\delta(t - t_0)$	35
2.3.7 Transformada de Laplace de la función impulso unitario	35
2.3.8 Transformada de Laplace de la función tipo exponencial e^{-at}	36
2.3.9 Transformada de Fourier	37
2.3.10 Elementos Pasivos	37
2.3.11 Resistencia	38
2.3.12 Condensador	39
2.3.13 Transformada Z	40
2.3.14 Transformada de Tustin	41
2.3.15 Función de transferencia	42
2.3.16 Diagrama de Bode	43
2.3.17 Frecuencia de corte	44
Capítulo 3 Instrumentación	46
3.1 AFM Dimencion 3100 de Veeco	46
3.2 Generador de funciones	47
3.3 Osciloscopio	47
3.4 DAQ Tarjeta de Adquisición de Datos	48
Capítulo 4 Desarrollo y mediciones en materiales representativos	49
4.1 Presentación de técnica TFC-AFM	49
4.2. Métodos y Materiales	50
4.2.1 Capacitores MIM	50
4.2.2 Nano Alambre	51
4.3 Esquema general de funcionamiento de algoritmo para obtención de capacitancia	52
4.4 Sistema de identificación de mínimos cuadrados	53
4.5 Procedimiento experimental	56
Capítulo 5 Resultados	60
Capítulo 6 Conclusiones	64

Índice de Figuras

<i>Ilustración 1.-Esquema de vista frontal capacitores tipo MIM con TiO_2-SiO_2-PMMA como parte dieléctrica</i>	<i>16</i>
<i>Ilustración 2.-Vista superior de capacitores tipo MIM con TiO_2-SiO_2-PMMA como parte dieléctrica obtenida mediante microscopio óptico</i>	<i>18</i>
<i>Ilustración 3.-Esquema de vista frontal de los capacitores tipo MIM con TiO_2-SiO_2-PMMA como parte dieléctrica.</i>	<i>18</i>
<i>Ilustración 4.- Esquema de funcionamiento del sistema de monitoreo de deflexión del cantiléver</i>	<i>24</i>
<i>Ilustración 5.-Cilindro de sección transversal A y longitud l de un metal</i>	<i>29</i>
<i>Ilustración 6.-Grafica de función impulso unitario</i>	<i>36</i>
<i>Ilustración 7.- Diagrama de entradas y salidas en un sistema</i>	<i>42</i>
<i>Ilustración 8.-Diagrama de bode de un filtro paso baja de primer orden</i>	<i>44</i>
<i>Ilustración 9.-Grafica de frecuencia de corte en Hertz</i>	<i>45</i>
<i>Ilustración 10.- Frecuencia de corte en decibelios</i>	<i>45</i>
<i>Ilustración 11.- Microscopía de fuerza atómica (AFM) Dimension 3100 de Veeco</i>	<i>46</i>
<i>Ilustración 12.- Agilent/HP 33120A Waveform Generator</i>	<i>47</i>
<i>Ilustración 13.- Osciloscopio Tektronix TDS 3052 B</i>	<i>47</i>
<i>Ilustración 14.- Tarjeta DAQ NI PCI-6133 National Instruments</i>	<i>48</i>
<i>Ilustración 15.- Diseño esquemático de estructura de los capacitores tipo MIM en vista frontal</i>	<i>51</i>
<i>Ilustración 16.- Nanoalambre</i>	<i>52</i>
<i>Ilustración 17.- Esquema general de funcionamiento de algoritmo para obtención de capacitancia</i>	<i>52</i>
<i>Ilustración 18.- Circuito RC</i>	<i>56</i>
<i>Ilustración 19.-Arreglo de configuración TFC-AFM</i>	<i>58</i>
<i>Ilustración 20.- Medición de capacitancia de nano alambre, 55x126 pixeles</i>	<i>61</i>
<i>Ilustración 21.-Medición de topografía de nano alambre, 55x126 pixeles</i>	<i>61</i>
<i>Ilustración 22.- Análisis estadístico de capacitancia para nano alambre de Ni</i>	<i>62</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 1.- Composición molar de capacitores tipo MIM con TiO₂-SiO₂-PMMA como parte dieléctrica</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 2.- Concentración molar de las películas dieléctricas de TiO₂-SiO₂-PMMA con contactos de oro.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 3.- Capacitancia promedio medida en pF de películas de TiO₂-SiO₂-PMMA con contactos de oro.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 4.- Capacitancia medida de película de TiO₂-SiO₂-PMMA concentración 1:0.5:0.5:1M con contactos de Aluminio.....</i>	<i>63</i>

Capítulo 1 Introducción

1.1 Presentación

Los avances tecnológicos ponen inmensa presión en las propiedades de los nuevos materiales, haciendo que sus propiedades en volumen ya no los describan adecuadamente. Es por esto que se requiere de nuevos dispositivos de medición que tengan mayor precisión, exactitud y resolución a nivel microscópico y nanoscópico, especializados en propiedades específicas, como la constante dieléctrica. Esto toma aún más importancia en las industrias del hardware, semiconductores y de celdas solares, las cuales año con año requieren de materiales más especializados en aplicaciones concretas, de mayor efectividad y costos menores. [1]

Una de las técnicas de medición que ha mostrado grandes resultados en las industrias antes mencionadas es la Microscopía de Barrido de Sondas, la cual puede realizar análisis de rugosidad de superficies y mapeos tridimensionales, desde átomos de silicio hasta protuberancias sobre la superficie de células vivas para aplicaciones médicas, permite investigar superficies con una alta resolución desde micrómetros hasta llegar a escala atómica [2][3]. La misma logra este tipo de imágenes al escanear la superficie con una sonda, la manera de obtener la información de las interacciones punta muestra es llamada modo de trabajo, estos pueden ser modo de **contacto**, de **no contacto** o **tapping**, el cual alterna entre contacto y no contacto a una frecuencia determinada, la resolución obtenida variará con respecto al modo que se esté usando y la rugosidad de la muestra a medir.

Una de las ramas de Microscopía de Barrido de Sondas es la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en la cual se miden las fuerzas que interactúan entre la punta de la sonda y la muestra. Esta técnica se separa en varias modalidades entre las que se encuentran la Microscopía de Escaneo de Capacitancia (SCM, por sus siglas en inglés), esta tesis se centra en el desarrollo e implementación de una nueva técnica basada en esta modalidad, Microscopía de Fuerza Atómica modo de medición de Capacitancia por Función de Transferencia (TFC-AFM). [4][5]

1.2 Motivación

Las mediciones de capacitancia que se realizan actualmente en CINVESTAV son a una escala del orden de micras, sin embargo esta institución cuenta con la infraestructura necesaria para realizar mediciones más precisas, ya que posee un microscopio de fuerza atómica el cual puede adaptarse a la modalidad de escaneo de capacitancia lo cual ampliaría las opciones disponibles de caracterización de propiedades eléctricas de materiales, ofreciendo la posibilidad de mapeos de capacitancia con una resolución nanométrica.

Tener información local de capacitancia a una escala nanométrica permite tener mayor resolución en la medición y poder relacionar estas propiedades eléctricas a fases específicas del material o zonas locales de interés, brindando un mayor conocimiento acerca de los fenómenos físicos y químicos que conllevaron a estos tipos de comportamiento, lo cual brinda una perspectiva única capaz de discernir las partes de los procesos de sinterizado que sean de mayor beneficio para las propiedades en específico del material que se desea desarrollar. Esto tendría impacto directo en el desarrollo de tecnología referente a celdas solares, baterías y electrónica en general, entre otras.

El método de caracterización propuesto en esta tesis TFC-AFM cuenta con varias virtudes ya que éste no requiere de equipos adicionales como un amplificador lock-in y equipos de medición RLC para medir capacitancia. Las técnicas convencionales para medir constante dieléctrica en AFM son normalmente de no contacto, por ende se ven afectadas por las fuerzas de Van der Waals. Este método logra evitar el problema de la afectación al tomar las mediciones en contacto directo con la muestra.[6][7][8][9]

1.3 Objetivo

1.3.1 Objetivo General

Desarrollo, calibración y aplicación técnica de Microscopia de Fuerza Atómica de medición de Capacitancia por Función de Transferencia (TFC-AFM).

1.3.2 Objetivos Particulares

- Instalación y calibración de modalidad TFC-AFM.
- Obtener imágenes de capacitancia por medio de la técnica TFC-AFM.
- Análisis de resultados referentes a las mediciones realizadas.

1.4 Materiales de pruebas

1.4.1 TiO₂-SiO₂-PMMA

El material que se utilizó para realizar las pruebas de capacitancia fue un capacitor Metal – Aislante – Metal (MIM, por sus siglas en inglés) basados en cuatro componentes principales: Ortosilicato de tetraetilo (TEOS), Tetrabutanolato de titanio (TBT) y Metacrilato de metilo (MMA); SiO₂, TiO₂ y PMMA como precursores, respectivamente y Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)-propilo (TMSPM) como agente acoplante. Con el TiO₂ sintetizado en una solución de SiO₂-PMMA con el objetivo de mejorar el desempeño de las propiedades eléctricas del híbrido. Estos capacitores fueron hechos en películas delgadas usando la técnica de sol-gel. [10]

1.4.2 Elaboración

Los recubrimientos de TiO₂-SiO₂-PMMA se depositaron mediante la técnica "dip coating", sobre recubrimientos de ITO, aluminio y oro, los cuales se encontraban depositados sobre vidrio, como sustrato común, posteriormente los recubrimientos de las películas híbridas fueron secados en un horno convencional durante 24 horas a 95°C, como último paso en la elaboración de la estructura MIM, se depositaron contactos de oro con espesores de 100 nm, mediante evaporación térmica y con ayuda de mascarillas metálicas, "metallic shadow mask", con las que se definieron los diámetros de cada capacitor de 100, 200, 300, 500 μm. La elaboración y preparación de los capacitores MIM, fue desarrollada en cuarto limpio, con especificación *US- class 10000*, localizado en el *Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería, en la Universidad de Texas en Dallas*. [10]

1.4.3 Composición

La tabla 1 muestra la composición molar de cada uno de los capacitores MIM utilizados en este experimento, donde se observa una variación con un paso de 0.25 en la concentración de TEOS. [10]

Tabla 1.- Composición molar de capacitores tipo MIM con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$ como parte dieléctrica

	TBT	TEOS	TMSPM	MMA
Serie 1	1.00	1.00	0.50	1.00
Serie 2	1.00	0.75	0.50	1.00
Serie 3	1.00	0.50	0.50	1.00
Serie 4	1.00	0.25	0.50	1.00
Serie 5	1.00	0.00	0.50	1.00

1.4.4 Estructura

El diseño de la estructura de los capacitores MIM se puede ver en la ilustración 1 así como la especificación del material de cada una de sus partes. [10]

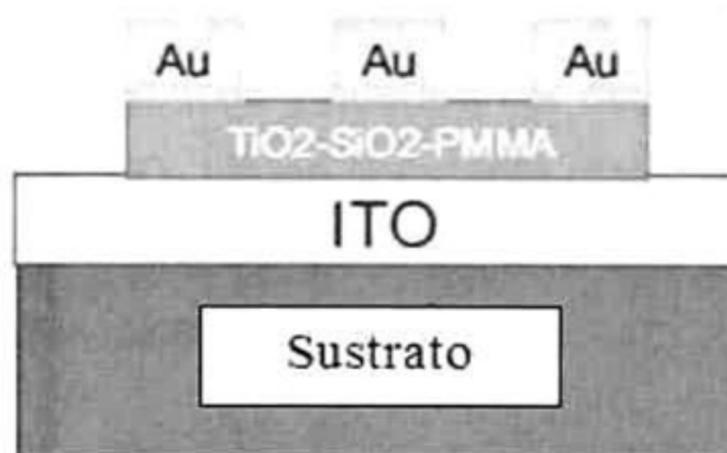


Ilustración 1.-Esquema de vista frontal capacitores tipo MIM con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$ como parte dieléctrica

1.5 Materiales y técnicas de capacitancia

1.5.1 Capacitores tipo MIM con TiO_2 - SiO_2 -PMMA como parte dieléctrica

Los materiales híbridos orgánico-inorgánico, son motivo de investigación a causa de sus propiedades especiales. [11][12]

El SiO_2 es utilizado como dieléctrico en microelectrónica por su alto desempeño, procesamiento y propiedades dieléctricas. Recientemente ha existido interés en los dispositivos electrónicos de base orgánica, por ejemplo PMMA- SiO_2 ya que exhiben mejores propiedades que el PMMA puro, obteniendo una mayor estabilidad térmica. El reemplazo de sustratos rígidos por sustratos poliméricos flexibles requiere el empleo de nuevos materiales; dieléctricos, semiconductores y contactos, con características flexibles mecánicas, bajo costo de procesamiento y aceptable desempeño. Otra ventaja del uso de PMMA es que protege de las corrientes que fluyen a través de los conductores soportando altos campos eléctricos sin sufrir fallas. [13]

Los dieléctricos basados en materiales poliméricos ofrecen ventajas en el procesamiento como: bajo costo, peso ligero y baja temperatura de procesamiento respecto de los materiales inorgánicos y pueden ser depositados por técnicas sencillas como *dip-coating*. El PMMA y SiO_2 tienen constante dieléctrica similar, del orden de 3.2 y 3.9, respectivamente, haciéndolos compatibles, mientras que el PMMA- SiO_2 tiene una constante dieléctrica del orden de 6 a 14 [14][15]

El SiO_2 y TiO_2 presentan una gran demanda por sus aplicaciones ópticas. Los compuestos inorgánicos son soportados en una matriz polimérica (PMMA) a escala nanométrica. [16][10]

1.5.2 Depósito y caracterización de materiales híbridos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$

En la ilustración 2 se observa la vista superior de los capacitores tipo MIM en los que se utilizó el material híbrido $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$ como dieléctrico, las dimensiones de los diámetros de los capacitores fueron 100, 200, 300 y 500 μm , la imagen fue obtenida mediante un microscopio óptico.

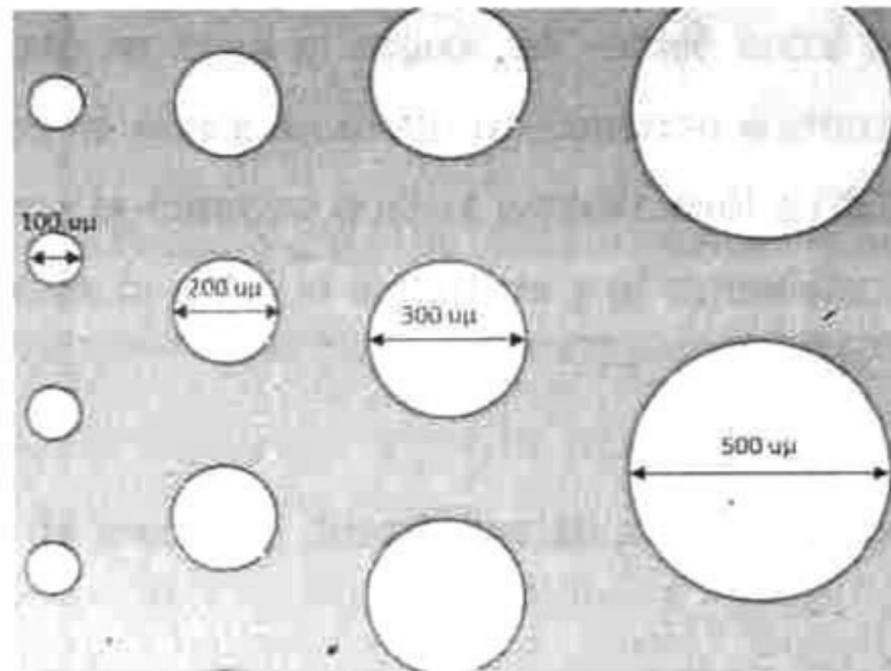


Ilustración 2.-Vista superior de capacitores tipo MIM con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$ como parte dieléctrica obtenida mediante microscopio óptico

Se puede observar que el material dieléctrico no presenta grietas ni fracturas, lo que es un claro indicio de la homogeneidad de las películas y de que no existe separación de las fases orgánica e inorgánica en el material.[17]

En la ilustración 3 se observa un esquema de la vista frontal de los capacitores tipo MIM en los cuales se utilizó material híbrido $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$ como dieléctrico así como la estructura básica de los capacitores.

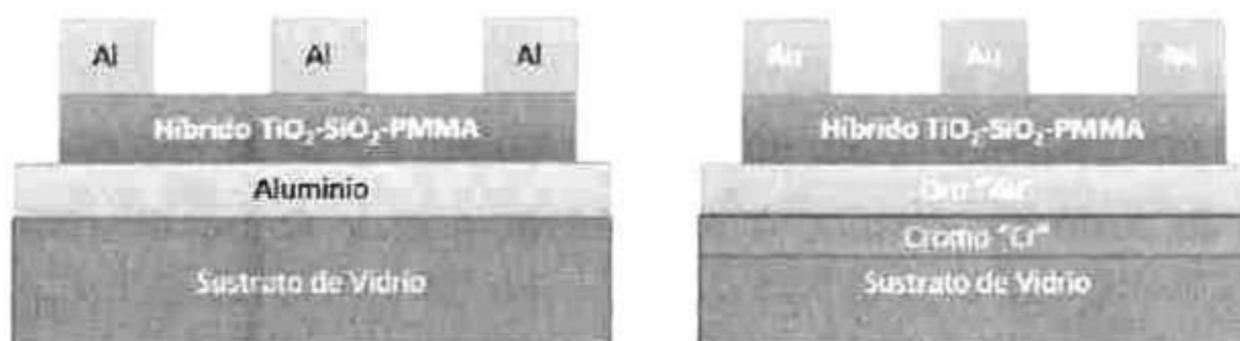


Ilustración 3.-Esquema de vista frontal de los capacitores tipo MIM con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$ como parte dieléctrica.

1.5.3 Microscopia de Barrido de Capacitancia (SCM)

1.5.3.1 Métodos de no contacto

Mapea las variaciones locales de capacitancia en una muestra de materiales aislantes o conductores y puede mapear variaciones en el espesor de un material dieléctrico sobre un sustrato semiconductor y visualizar distribuciones de portadores de carga sub-superficiales. Esto se logra al aplicar un voltaje entre la punta y la muestra durante el barrido, mientras se opera en modo no-contacto a altura constante. Se mide la fuerza entre el cantiléver y la muestra que es proporcional a $(dC/dz) \cdot U^2$ donde (C es la capacitancia, z es la distancia entre la superficie y el cantiléver, U es el voltaje entre la punta y la muestra).

Entre las nuevas técnicas de medición desarrolladas en método de no contacto para esta técnica se encuentran:

El método de multifrecuencia de microscopia de fuerza atómica de no contacto [6] el cual tiene entre sus desventajas que solo puede ser usado en materiales suaves y materiales con polarización no lineal en películas ultra delgadas sobre sustratos metálicos y requiere de un amplificador lock-in.

En L. Fumagalli et. al (2007) [8] se muestra un método cuantitativo de microscopia de capacitancia a nivel nanoscópico para obtener la constante dieléctrica a baja frecuencia de películas delgadas aislantes. El método está basado en la obtención de mediciones de alta resolución de curvas de distancia-capacitancia y el uso de un modelo capacitancia punta-muestra apropiado que incluya la capacitancia de los cables y la calibración de la geometría punta, este método requiere de un amplificador lock-in.

Otro de los problemas que tiene los métodos de no contacto de SCM son las fuerzas de Van der Waals entre la punta y la muestra que producen un error al momento de realizar la medición.

1.5.3.2 Métodos de contacto

Realiza las mismas funciones que el SCM de no contacto, pero requiere de una instrumentación diferente para realizar estas mediciones, generalmente combina AFM con un circuito de 1GHz Inductancia / Capacitancia / Resistencia (LCR) y un amplificador lock-in para medir la capacitancia diferencial entre la punta conductora y la muestra.

Las puntas para SCM en contacto son similares a las puntas ordinarias de un AFM pero requieren de una conductividad eléctrica alta, debido a que van a estar en contacto con el sensor de capacitancia y la muestra.

Un ejemplo para este tipo de técnica en contacto se puede observar en Lee, Pelz, y Bhushan (2002) [18] que describe un método que combina la técnica SCM y la técnica de *Spreading Resistance*, en el cual se hacen mediciones calibradas de baja frecuencia de capacitancia absoluta de punta-muestra y mediciones de *Spreading Resistance* en películas delgadas dieléctricas. También caracterizan variaciones espaciales de capacitancia de los cables. En el circuito se usa un amplificador de corriente y una detección de lock-in de baja frecuencia (~5kHz). En este trabajo se encuentra que la capacitancia de los cables varía con la posición lateral de la punta, esto es debido a la inclinación de la punta y la altura del montaje de la misma. Se comprueba que la capacitancia espuria debido a los cables puede ser eliminada en su mayor parte caracterizando variaciones de capacitancia debido al efecto antes mencionado, y sustrayendo estas variaciones de los datos de capacitancia medidos.

Entre los equipos requeridos para esta técnica se encuentran: un detector de fase sensible para medir la corriente que fluye cuando un voltaje sinusoidal de baja frecuencia es aplicado entre la punta-muestra, un circuito compuesto por un amplificador de ganancia variable, un cambiador de fase variable y un capacitor de acoplamiento, el cual tiene la función de cancelar el desplazamiento de la corriente que fluye a través de C_{cable} , un amplificador de corriente sensible y dos amplificadores lock-in.

Las técnicas mencionadas con anterioridad en contacto y no contacto producen resultados adecuados en sus mediciones sin embargo requieren de equipos especializados adicionales para llegar a estos resultados, los cuales son bastantes costosos.

Capítulo 2 Fundamentos teóricos

2.1 Fundamentos teóricos de microscopia

Esta sección contiene los temas referentes a microscopia que brinden al lector el conocimiento mínimo necesario para comprender de manera adecuada el contenido de esta tesis.

2.1.1 Microscopia de Barrido de Sondas (MBS)

La Microscopia de Barrido de Sondas (SPM, por sus siglas en inglés) permite estudiar superficies de materiales con una resolución que puede llegar a ser desde micrómetros hasta tamaño atómico. Esto mediante el funcionamiento de cinco componentes en conjunto, a continuación se explica su funcionamiento básico:

- Sonda o Cantiléver: Mide la superficie de la muestra, es necesario tomar en cuenta las propiedades del material a medir al momento de escoger un cantiléver apropiado, por ejemplo si el material a medir es muy duro quizá sea conveniente utilizar un cantiléver con recubrimiento duro, también será necesario escoger un cantiléver a fin a la propiedad que se quiere medir y tomar en cuenta cómo se va a medir esta propiedad por ejemplo en **contacto**, **no contacto** o **Tapping** requerirían diferentes tipos de punta.
- Sistema de monitoreo de la deflexión del cantiléver: Mide los cambios que se puedan observar en la posición del cantiléver convirtiéndolos a datos de topografía.
- Sistema de barrido de la sonda: Brinda el movimiento requerido para escanear la superficie de la muestra ya sea moviendo la posición de la muestra o la posición del cantiléver.
- Electrónica: Hardware de los equipo y sus conexiones pertinentes.
- Computadora: Procesa la información convirtiéndola a imágenes.

Se clasifica en tres grupos de técnicas, correspondientes al tipo de sonda utilizada:

- Microscopía de Barrido por Tunelamiento..... (STM)
- Microscopía de Barrido de Fuerzas..... (SFM)
- Microscopía de Barrido de Campo Óptico Cercano.....(SNOM)

Esta tesis se centrará en técnicas pertenecientes a la rama de la microscopía de barrido de fuerzas.

2.1.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Al medir de la superficie con una sonda permite adquirir información referente a la superficie de una muestra en forma de imágenes y manipulación de la materia a escala nanométrica.

La punta o sonda del AFM llega a tener un radio de curvatura de nanómetros, se encuentra montada sobre un cantiléver, típicamente de silicio o nitruro de silicio, al momento de aproximarse la punta a la muestra, el equipo mide las fuerzas que interactúan entre ambas al detectar la deflexión del cantiléver y aplicar la ley de Hooke, entre las fuerzas medidas se encuentran contacto mecánico, capilaridad, enlace químico, Van der Waals, electrostáticas, magnéticas, entre otras.

El **sistema de monitoreo de la deflexión del cantiléver** típicamente usa el haz de un láser que se refleja en un punto cercano a la punta del cantiléver a un arreglo de fotodiodos en forma de cuadrantes. Este arreglo permite medir la deflexión y ángulo de torsión del cantiléver con una resolución de sub angstroms, permitiendo de esta manera medir tanto fuerzas normales como laterales.

Una parte importante de la **Electrónica** del AFM (sin tomar en cuenta el hardware en general) es la correspondiente a la retroalimentación de información necesaria para evitar que la punta impacte a la muestra, digamos en el caso de un barrido a altura constante en modo de no contacto, esta retroalimentación es necesaria para el reajuste continuo de la altura a la que se encuentra la punta. Esto es posible al medir las fuerzas

detectadas en la punta, bajo este mismo contexto se podría hacer un barrido en contacto manteniendo la fuerza constante para evitar que la punta se dañe.

El **sistema de barrido de la sonda** típicamente usa tres cristales piezoeléctricos para mover ya sea la punta o la muestra en cada una de las direcciones, es debido a este sistema que el AFM cuenta con una gran precisión.

Dicho de otra manera, el sistema de monitoreo de la deflexión del cantiléver indica la posición de la punta sobre la muestra y las cargas que están interactuando sobre la misma en un momento indicado, la electrónica de control es necesaria para la retroalimentación del sistema manteniendo la punta bajo una carga constante o una altura constante y el sistema de barrido de sonda permite desplazarse sobre la muestra.

Para aclarar mejor el funcionamiento de estos sistemas se recurrirá a la ilustración 4.

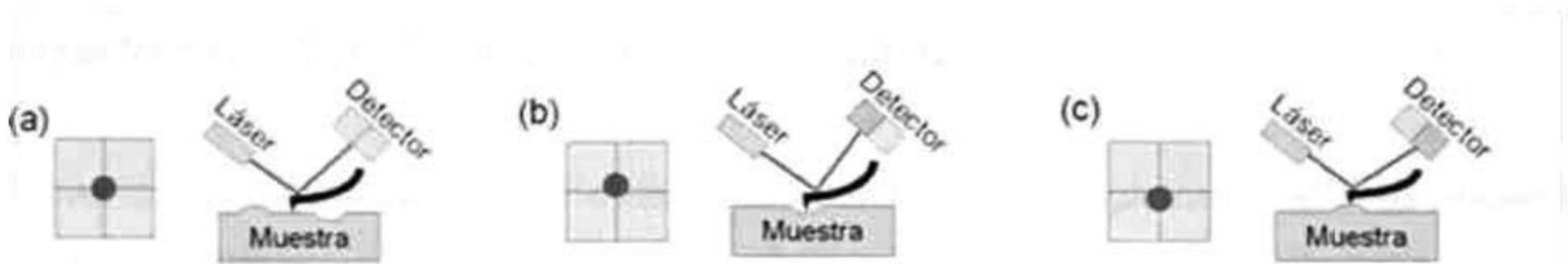


Ilustración 4.- Esquema de funcionamiento del sistema de monitoreo de deflexión del cantiléver

En la ilustración 4 se muestra un esquema de funcionamiento del sistema de monitoreo de deflexión del cantiléver para las fuerzas normales, para explicar el concepto de manera adecuada se supondrá que se está realizando un barrido sobre un material a fuerza constante, bajo este entendido podremos hacer las siguientes observaciones:

Ilustración 4 a: El cantiléver está soportando una carga de una fuerza normal constante mientras escanea el material en una zona plana.

Ilustración 4 b: La carga normal sobre el cantiléver se ve reducida debido a una concavidad, cambiando la posición del cantiléver debido a la variación en la superficie del material, lo cual se refleja en un movimiento en el haz del láser en el arreglo de fotodiodos, desplazando el punto del haz hacia la parte superior del arreglo, el foto

diodo manda la señal pertinente a la electrónica del AFM, para realiza la retroalimentación y mantener la carga constante sobre la punta del cantiléver.

Ilustración 4 c: Aumenta la carga normal sobre el cantiléver debido a una protuberancia, cambiando la posición del cantiléver debido a la variación en la superficie del material, lo cual se refleja en un movimiento en el haz del láser en el arreglo de fotodiodos, desplazando el punto del haz hacia la parte inferior del arreglo, el foto diodo manda la señal pertinente a la electrónica del AFM para realiza la retroalimentación adecuada y mantener la carga constante sobre la punta del cantiléver.

2.1.3 Microscopia de Fuerza Eléctrica de Contacto (c-EFM).

En EFM de contacto los cantilévers se polarizan directamente por

$$V_{tip} = V_{dc} + V_{ac} \text{sen}(\omega t), \quad (1)$$

donde V_{ac} se refiere al potencial de corriente alterna.

El barrido se ejecuta en el modo de fuerza constante y simultáneamente se miden las fuerzas eléctricas.

La fuerza capacitiva $F_{cap}(z)$ entre la punta y la muestra al potencial V_s es:

$$F_{cap}(z) = \frac{1}{2} (V_{tip} - V_s) 2 \left(\frac{dC}{dz} \right), \quad (2)$$

donde $C(z)$ es la capacitancia punta-muestra dependiente de la geometría de la punta, la topografía superficial y la separación punta-muestra z .

En EFM de contacto se registra la influencia del primer armónico de la oscilación del cantiléver. El c-EFM puede ser aplicado en estructuras semiconductoras. El flujo de corriente a través del área de contacto puede disminuir estas fuerzas, pero es extremadamente pequeño, ya que usualmente hay capas de óxidos de unos cuantos nanómetros de espesor sobre la punta y la muestra.

De igual forma esta técnica se puede encontrar en su modalidad de no contacto un ejemplo de esto es Cherniavskaya et. al (2003) [7], en el cual se observa un modelo analítico que permite describir adecuadamente la interacción punta-muestra, modelando la capacitancia punta-muestra como la suma de las capacitancias de un cono, una esfera y un plano. Entre las desventajas de esta técnica con respecto a la técnica TFC-AFM es que se requiere de dos amplificadores lock-in externos para realizar este tipo de medición.

2.2 Fundamentos teóricos de propiedades eléctricas

2.2.1 Sólidos y Conducción Eléctrica

El modelo de bandas permite explicar adecuadamente la forma en la que se da la conducción eléctrica en sólidos. Para entender mejor cómo funciona este modelo se explicará con el siguiente ejemplo:

Al juntar dos átomos a una distancia suficientemente pequeña para que haya una interacción entre ellos, sus orbitales exteriores comenzarán a traslaparse hasta llegar a un punto en el que se formarán dos niveles de energía nuevos. Si se tuviera una gran cantidad de átomos como en un sólido, los niveles de energía se dividirán hasta formar lo que se conoce como bandas. El ancho de una banda no será afectado por la cantidad de átomos en total, si no por la interacción de un átomo con sus vecinos cercanos, es la cantidad de niveles que conforman las bandas la que se verá afectada por la cantidad de átomos en total que conformen el sólido.

Las bandas representaran los niveles de energía que podrán ser o no ocupados por los electrones, es decir los niveles de energía permitidos estarán cuantizados y es dentro de estos niveles que podrán encontrarse electrones. Para que se dé la conducción eléctrica será necesario que un electrón de la banda de valencia (Banda más externa ocupada con electrones) obtenga la suficiente energía para superar los valores de energía prohibidos para los electrones (banda prohibida) para que escape de su átomo a los que se denomina la banda de conducción donde se dará el transporte de carga.[19]

2.2.2 Aislantes

Las bandas de valencia y conducción, en los aislantes, están muy separadas impidiendo que electrones se muevan con libertad, por ende los átomos de los electrones están fuertemente ligados a sus núcleos, dificultando el paso de una corriente eléctrica al momento de aplicar una diferencia de potencial.[19]

2.2.3 Conductores

En materiales conductores la banda de conducción y la de valencia se traslapan favoreciendo el movimiento de los electrones en la banda de conducción.[19]

2.2.4 Metales y el Modelo de Electrones Libres

Una forma de explicar el enlace metálico en sólidos es el modelo de electrones libres, éste considera el sólido como un arreglo de empaquetamiento compacto de átomos, con electrones de valencia completamente deslocalizados en toda la estructura.

Considera que cada uno de los átomos metálicos pierde sus electrones de valencia convirtiéndose en cationes formando después un empaquetamiento compacto, la repulsión entre catión y catión será contrarrestada por la nube electrónica compartida por toda la estructura cristalina. Lo anterior provoca una alta movilidad de los electrones, resultado de una baja energía de ionización y tener orbitales de valencia vacíos o semilenos lo que explica la alta conductividad térmica y eléctrica.

2.2.5 Semiconductores

Un material semiconductor es aquel que tiene una conductividad eléctrica intermedia, entre la de los metales y los aislantes. Esto es debido a que la banda de conducción y la de valencia están separadas por una banda prohibida muy pequeña del orden de 1 eV será suficiente aplicar una energía igual a la de la banda prohibida para promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y bastará

disminuir esta energía para que sea menor el número de electrones que salte a la banda de conducción. [19]

El comportamiento eléctrico de un semiconductor se caracteriza por los siguientes fenómenos:

- Los electrones libres son portadores de carga negativa y se dirigen hacia el polo positivo en caso de ser aplicada una diferencia de potencial, mientras que los huecos son portadores de carga positiva y se dirigirán hacia el polo negativo.
- Al aplicar un diferencial de voltaje, circula una corriente eléctrica en el circuito cerrado, siendo constante en todo momento el número de electrones dentro cristal.
- Los huecos sólo existen en el seno del cristal semiconductor. Sólo circulan los electrones que dan lugar a la corriente eléctrica por el conductor exterior.

2.2.6 Conductividad

Representa la facilidad con la que los electrones (y huecos en el caso de los semiconductores) fluyen por el material esta propiedad es dependiente de la temperatura.

Los conductores metálicos transportan carga únicamente mediante electrones, debido a que solo tiene un tipo de transportador de carga, se puede considerar que son conductores eléctricos homogéneos y por ende seguirán la ley de Ohm. [19]

$$R = V/I, \tag{3}$$

donde R resistencia del conductor en ohm (Ω), V diferencia de potencial en voltios (V) y I intensidad de corriente en amperios (A).

2.2.7 Resistencia, Conductancia y Conductividad

La resistividad es una propiedad de los materiales dependiente de la temperatura e independiente de la forma geométrica del material. Para un volumen de un material, su resistencia R es definida por:

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right), \tag{4}$$

donde R es la resistencia del conductor en ohm (Ω), ρ es la resistividad (ohm cm), A es el área que atraviesa el flujo eléctrico (cm^2) y l la distancia entre los dos planos (cm).

La resistencia R depende de cuan largo y grueso es el cilindro. Tomando el recíproco de la ecuación (4) se obtiene:

$$\frac{l}{R} = \frac{l}{\rho \left(\frac{A}{l} \right)}. \tag{5}$$

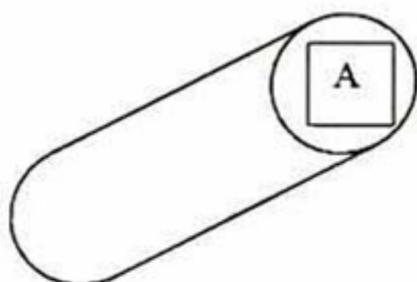


Ilustración 5.-Cilindro de sección transversal A y longitud l de un metal

Se define la conductancia (l) como la magnitud inversa de la resistencia ($l=1/R$) cuya unidad son Siemens (S o Ω^{-1}). Siendo la conductividad o conductancia específica K la inversa de la resistividad.[19]

Re-escribiendo la ecuación (5)

$$L = K \left(\frac{A}{l} \right), \tag{6}$$

Donde K la conductancia específica con unidades de S cm⁻¹.

2.2.8 Capacitancia

La **capacidad eléctrica o capacitancia**, es la propiedad que tienen los cuerpos para mantener una carga eléctrica, siempre es una cantidad positiva. Es la razón entre la magnitud de la carga en cualquiera de los conductores para una diferencia de potencial eléctrico dada. La carga eléctrica almacenada en éste, se describe mediante la siguiente expresión matemática. [20]

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (7)$$

donde C es la capacidad (faradios), Q es la carga eléctrica almacenada (culombios) y V es la diferencia de potencial (voltios).

2.2.9 Capacitor

Un capacitor es un dispositivo que almacena carga eléctrica. Se compone de dos conductores separados por un aislante. Estos conductores almacenarán cargas de igual magnitud pero de signo contrario. La capacidad de este dependerá de su geometría y del material dieléctrico que separa a los conductores, a mayor constante dieléctrica del material no conductor mayor será la capacitancia.

En la práctica, la dinámica eléctrica del capacitor se expresa gracias a la siguiente ecuación diferencial, que se obtiene derivando respecto al tiempo la ecuación (7) anterior. [20]

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{C dV}{dt}, \quad (8)$$

donde i representa la corriente eléctrica, medida en amperios.

$$C = \frac{\epsilon A}{d}, \quad (9)$$

donde, c es la capacidad, en Faradios, A es el área de las placas, en metros cuadrados, ϵ es la constante dieléctrica y d es la separación entre las placas, en metros.

2.2.10 Leyes de Kirchhoff

La ley de Kirchhoff se divide de la siguiente manera, la ley de corrientes de Kirchhoff (LCK) y la ley de voltajes (tensiones) de Kirchhoff (LVK). LCK se basa en el principio de conservación de la carga, mientras que la LVK se fundamenta en el principio de conservación de la energía. [21]

2.2.10.1 Ley de Corriente Kirchhoff

La suma algebraica de las corrientes que entran a cualquier nodo es cero.

La carga no se acumula en un nodo. Un nodo no es un elemento de circuito, y no almacena ni destruye o genera carga. En consecuencia, las corrientes deben sumar cero.

Es decir toda la carga que entre al nodo debe salir hasta que las sumas de cargas saliente y entrantes sea igual a cero. [21]

$$\sum_{n=1}^N i_n = 0, \tag{10}$$

donde i son las corrientes medidas en Amperios.

2.2.10.2 Ley de Tensión de Kirchhoff

La corriente se relaciona con la carga que fluye por un elemento, en tanto que la tensión constituye una medida de la diferencia de energía potencial entre los extremos del elemento. En teoría de circuitos, la tensión sólo tiene un valor único. Por lo tanto, la energía necesaria para mover una carga unitaria desde el punto A hasta el punto B

debe tener un valor independiente de la trayectoria seguida de A a B (a menudo existe más de una trayectoria). Este hecho se puede comprobar por medio de la ley de Kirchhoff de tensión. La suma algebraica de las tensiones alrededor de cualquier trayectoria cerrada es cero. [21]

Se puede aplicar la LKT a un circuito de varias maneras diferentes. A continuación se mencionara una forma sencilla para aplicarla.

- 1 - Suponer que la corriente circula en sentido de las manecillas del reloj.
- 2 - Asignar una polaridad presunta a las fuentes de tensión.
- 3 – Continuar asignando la polaridad de tensión en los elementos pasivos del circuito siguiendo el sentido de la corriente, recordando que estos deben de consumir tensión, para que al final la tensión total del circuito sea cero.
- 4 - Escribir la ecuación correspondiente, siguiendo el sentido de la corriente. Los valores de la tensión serán positivos si al inicio del elemento se encuentra el signo de polaridad (+) y negativo en caso de ser el signo (-), después de hacer la sumatoria de todos los elementos del circuito se igualara a cero esta ecuación.
- 5 - Calcular la corriente, si su valor es negativo se corrige el sentido de la polaridad.

2.3 Fundamentos teóricos matemáticos

2.3.1 Transformada de Laplace

Es un método operacional que puede resolver ecuaciones diferenciales lineales, convirtiendo funciones sinusoidales y exponenciales en funciones algebraicas de una variable compleja s , pasando del dominio del tiempo al de la frecuencia y viceversa, reemplazando operaciones de diferenciación e integración, por operaciones algebraicas en el plano complejo. [22]

2.3.2 La transformada bilateral de Laplace

Las funciones forzadas senoidales y forzadas exponenciales tienen respuestas de la misma forma, lo cual facilita el uso de la transformada de Laplace para resolver este tipo de problemas. En el caso de las ondas cuadradas, de diente de sierra y pulsos que inician en instantes arbitrarios, las respuestas no son similares a la onda de excitación o a la forma exponencial, impidiendo la eliminación de los términos que contienen al tiempo (t) y por consiguiente evitando poder trabajar en el dominio de la frecuencia. Sin embargo se puede desarrollar cualquier función en una suma de formas de onda exponenciales, cada una con una frecuencia compleja propia.

En circuitos lineales, la respuesta total del circuito es la suma de la respuesta individual a cada forma de onda exponencial, al tener cada término en la forma exponencial es posible ignorar los términos que contienen t y trabajar en el dominio de la frecuencia. Es necesario un número infinito de términos exponenciales para que la función general del tiempo se represente adecuadamente, para esto se usara una integral de la cual obtendremos una función en el dominio de la frecuencia [22]

$$F(s) = L\{f(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-st} f(t) dt, \quad (11)$$

donde $f(t)$ es una función en el dominio del tiempo y $F(s)$ es una función en el dominio de la frecuencia.

2.3.3 La transformada inversa bilateral de Laplace

En la ecuación anterior vimos la transformada bilateral de Laplace $f(t)$ la cual cambia una función en el dominio del tiempo a una función en el dominio de la frecuencia. Bilateral refiere al hecho de que se toman tanto los términos positivos como negativos de t en el intervalo de integración. La operación inversa, sería transformada inversa bilateral de Laplace. [22]

$$f(t) = \frac{1}{2\pi j} \int_{\sigma_0 - j\infty}^{\sigma_0 + j\infty} e^{st} F(s) ds, \quad (12)$$

Donde la constante real σ_0 se incluye en los límites para asegurar la convergencia.

2.3.4 La transformada unilateral de Laplace

Las funciones forzada y de respuesta pueden aparecer en algún instante específico $t = 0$, en este caso el comportamiento de $t < 0$ no es de interés, esto sería $v(t)u(t)$ utilizando la función escalón unitario para descripción en el dominio del tiempo.

La integral de la definición de la transformada de Laplace usa el límite inferior en $t = 0^-$ para incluir cualquier discontinuidad en $t = 0$. [22]

$$F(s) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-st} f(t)u(t)dt = \int_{0^-}^{\infty} e^{-st} f(t)dt, \quad (13)$$

L en notación cursiva se usa para indicar la operación de la transformada directa o inversa de Laplace

$$F(s) = L\{f(t)\}, \text{ y } f(t) = L^{-1}\{F(s)\}, \quad (14)$$

2.3.5 Función escalón unitario $u(t)$

La función escalón unitario tiene un valor de 0 para todos los valores negativos de su argumento y de 1 para todos los valores positivos de su argumento.

$$u(t) = \begin{cases} 0 & \rightarrow t < 0 \\ 1 & \rightarrow t > 0 \end{cases} \quad (15)$$

Para $t = 0$ el proceso ocurre instantáneamente, puesto que el argumento de $u(t)$ es el tiempo t que cambia de un valor negativo a uno positivo.

Se utiliza para representar variables que se interrumpen en el tiempo, multiplicando la función escalón unitario por la función que define la variable. [22]

Transformada de Laplace de la Función Escalón

$$L\{u(t)\} = \int_{0-}^{\infty} e^{-st} u(t) dt = \int_{0-}^{\infty} e^{-st} dt = -\frac{1}{s} e^{-st} \Big|_{0-}^{\infty} = \frac{1}{s}, \quad (16)$$

2.3.6 Función impulso unitario $\delta(t - t_0)$

La función impulso unitario tiene la finalidad de poder modelar algunos sistemas mecánicos o eléctricos que son sometidos a una fuerza o tensión muy grande en un intervalo de tiempo muy pequeño. [22]

Se define de la siguiente manera:

$$\delta(t - t_0) = 0 \quad t \neq t_0 \quad \int_{t_0-\varepsilon}^{t_0+\varepsilon} \delta(t - t_0) dt = 1, \quad (17)$$

donde ε es una constante pequeña. Esta función tiene un valor diferente de cero sólo en el punto t_0 .

Satisface la propiedad

$$\int_0^{\infty} \delta_a(t - t_0) dt = 1, \quad (18)$$

2.3.7 Transformada de Laplace de la función impulso unitario

$$L\{\delta(t - t_0)\} = \int_{0-}^{\infty} e^{-st} \delta(t - t_0) dt = e^{-st_0}, \quad (19)$$

$$\delta(t - t_0) \leftrightarrow e^{-st_0}, \quad (20)$$

Observar que se obtiene

$$\delta(t) \leftrightarrow 1, \quad (21)$$

para $t_0 = 0$

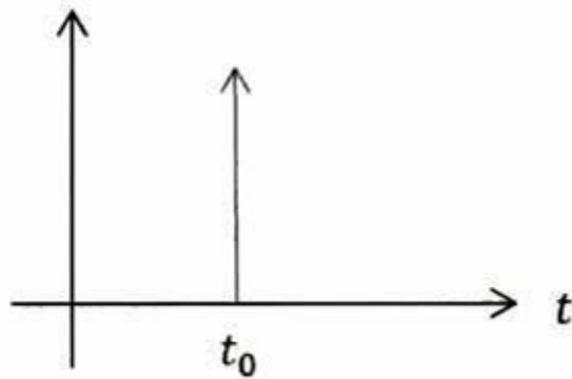


Ilustración 6.-Grafica de función impulso unitario

Otra característica importante de la función impulso unitario es la **propiedad de filtrado**. Para lo cual solo es necesario multiplicar una función por la función $f(t)$ impulso unitario.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\delta(t - t_0)dt, \quad (22)$$

Ya que $\delta(t - t_0)$ es cero para todos los valores excepto en $t = t_0$, el valor de la integral es $f(t_0)$. [22]

2.3.8 Transformada de Laplace de la función tipo exponencial $e^{-\alpha t}$

$$L\{e^{-\alpha t}u(t)\} = \int_{0-}^{\infty} e^{-\alpha t}e^{-st}dt = -\frac{1}{s+\alpha}e^{-(s+\alpha)t} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{s+\alpha}, \quad (23)$$

Donde t representa el tiempo y α un valor desconocido, por lo tanto:

$$e^{-\alpha t}u(t) \leftrightarrow \frac{1}{s+\alpha}, \quad (24)$$

se entiende que:

$$Re\{s\} > -\alpha, \quad (25)$$

2.3.9 Transformada de Fourier

La transformada de Fourier, transforma señales entre el dominio del tiempo o espacial y el dominio de la frecuencia, tiene aplicaciones como caracterización de frecuencias de señales y comportamiento de sistemas lineales ante señales. Es reversible de un dominio a otro.

En el caso de una función periódica en el tiempo, la transformada de Fourier se puede simplificar para el cálculo de un conjunto discreto de amplitudes complejas, llamado coeficientes de las series de Fourier. Ellos representan el espectro de frecuencia de la señal del dominio-tiempo original.

Transformada de Fourier

$$F(j\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-j\omega t} f(t) dt, \quad (26)$$

Transformada inversa de Fourier

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{j\omega t} F(j\omega) d\omega, \quad (27)$$

Cabe mencionarse dos hechos importantes de la transformada de Fourier, el primero es que existen funciones en el tiempo que no tienen su transformada de Fourier, un ejemplo de esto sería la exponencial creciente, y el segundo sería que la transformada de Fourier proporciona información espectral pero no su respuesta transitoria. [23]

2.3.10 Elementos Pasivos

Son componentes de los circuitos, que disipan o almacenan energía eléctrica o magnética y convirtiéndolos receptores o cargas de un circuito.

Estos elementos son modelos matemáticos lineales e ideales que pueden presentar las siguientes propiedades:

Disipación de energía eléctrica (Resistencia)

Almacenamiento de energía en campos magnéticos (Autoinducción)

Almacenamiento de energía en campos eléctricos (Capacidad)

Los elementos R, L y C se suponen ideales, y sus valores independientes de la frecuencia y de las amplitudes de tensión y corriente, con sus relaciones entre la tensión y corriente lineales, es decir, las relaciones v-i consisten en ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes. El término pasivo refiere a que no contienen generadores. [21]

2.3.11 Resistencia

La resistencia es el elemento del circuito en el que se disipa energía eléctrica. [21]

De acuerdo con la ley de Ohm, la relación entre la tensión y la corriente en una resistencia es:

$$v(t) = Ri(t), \quad (28)$$

La corriente circula por la resistencia de mayor a menor potencial, el consumo de potencia por el efecto joule será:

$$p(t) = v(t)i(t) = Ri^2(t) = \frac{v^2(t)}{R}, \quad (29)$$

El valor de la resistencia se mide en ohm (Ω) su inversa es la conductancia G con unidad de siemens.

$$G = \frac{1}{R}, \quad (30)$$

La ley de Ohm en función de la conductancia se expresa como:

$$i(t) = \frac{1}{R} v(t) = Gv(t), \quad (31)$$

La potencia en función de la conductancia se expresa como:

$$p(t) = \frac{1}{G} i^2(t) = G v^2(t), \quad (32)$$

2.3.12 Condensador

Es capaz de almacenar energía eléctrica. La relación entre la corriente y la tensión en un condensador es directamente proporcional a la variación de la tensión respecto del tiempo.

$$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt}, \quad (33)$$

Un aumento de la tensión corresponde a una corriente positiva y una reducción de la tensión corresponde a una corriente negativa. Si $v(t)$ es constante la corriente $i(t)$ es cero.

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{C} i(t) \rightarrow \int_{t_0}^t \frac{dv}{dt} dt = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt, \quad (34)$$

Integrar obtenemos:

$$v(t) - v(t_0) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt, \quad (35)$$

Tomando $t_0 = 0$

$$v(t) = v(0) + \frac{1}{C} \int_0^t i(t) dt, \quad (36)$$

El condensador tiene un efecto de memoria, ya que la tensión en un tiempo $t > 0$ es igual a la tensión inicial $v(0)$ más la tensión desarrollada a partir de $t = 0$. [21]

La potencia absorbida al aplicar una tensión en el condensador será:

$$p(t) = v(t) i(t) = C v(t) \frac{dv(t)}{dt}, \quad (37)$$

La energía almacenada entre 0 y t segundos será igual a

$$w(t) = \int_0^t v i dt = \int_0^t C \frac{dv}{dt} v dt = \frac{1}{2} C v^2, \quad (38)$$

2.3.13 Transformada Z

Convierte una señal real o compleja definida en el dominio del tiempo continuo al dominio de la frecuencia compleja discreta, es para señales de tiempo discreto lo mismo que la transformada de Laplace para señales de tiempo continuo. Su nombre procede de la variable del dominio.

Es una generalización de la transformada de Fourier pero tiene la cualidad de converger en una más amplia gama de señales que la transformada de Fourier. Para problemas analíticos la notación, expresiones y álgebra de la transformada Z son con frecuencia más convenientes. [24]

Sea $f(t)$ una función definida en el tiempo, al discretizarla queda

$$f^* = \sum_{k=-\infty}^{\infty} f(t) * \delta(t - kT). \quad (42)$$

Para sistemas causales

$$f^* = \sum_{k=0}^{\infty} f(t) * \delta(t - kT), \quad (43)$$

Aplicando transformada de Laplace

$$L\{f^*(t)\} = \sum_{k=0}^{\infty} f(t) e^{sz}, \quad (44)$$

Si $z = e^{Ts}$, se tiene que s es igual a

$$s = \frac{1}{T} \ln(Z). \quad (45)$$

Sustituyendo s en e^{-st} , se tiene

$$e^{-st} = e^{-kT \left(\frac{\ln(z)}{T}\right)} = e^{\ln(z^{-k})} = z^{-k}, \quad (46)$$

Por lo tanto

$$Z\{f(t)\} = F(z) = \sum_{k=0}^{\infty} f(kT)Z^{-k}, \quad (47)$$

2.3.14 Transformada de Tustin

Herramienta matemática para transformar la representación en tiempo continuo de señales en tiempo discreto y viceversa. Convierte una función de transferencia $H_a(s)$ de un filtro lineal e invariante en el tiempo, definido en el dominio continuo del tiempo, en una función de transferencia $H_d(z)$ perteneciente a un filtro lineal e invariante en el tiempo que se encuentre definido en el dominio discreto del tiempo. [22]

Describe una forma de posicionar números complejos $j\omega$, con $\text{Re}[s]=0$ y pertenecientes al plano S , en la circunferencia con $|z|=1$ pertenecientes al plano z .

Transformada del dominio Z al dominio S , se expresa como

$$S = \frac{2(z-1)}{T_s(z+1)}, \quad (53)$$

Donde T_s es el periodo de muestreo

2.3.15 Función de transferencia

En un sistema G con múltiples variables de entrada, el valor de mayor importancia se denominará "**entrada del sistema**" y al resto se conocerá como "**entradas secundarias**". La señal dependiente de los valores antes mencionados, será conocida como "**salida**",

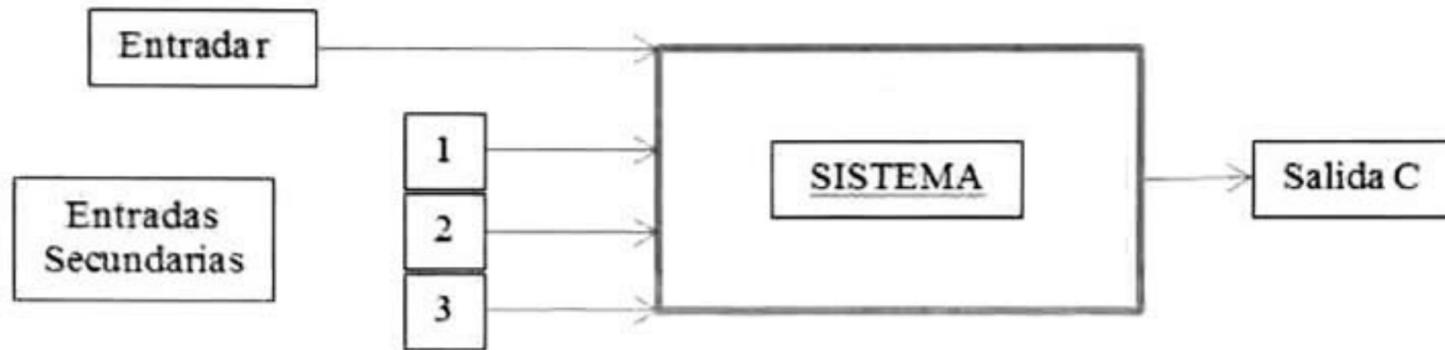


Ilustración 7.- Diagrama de entradas y salidas en un sistema

Suponiendo un sistema en el que la relación de entrada y salida es lineal, con solo un valor para cada una de estos términos. La ecuación diferencial de este sistema sería lineal, de orden n y con coeficientes constantes, como se muestra a continuación:

$$a_0 \frac{d^n c(t)}{dt^n} + \frac{d^{n-1} c(t)}{dt^{n-1}} + \dots + a_{n-1} \frac{dc(t)}{dt} + a_n c(t) = b_0 \frac{d^m r(t)}{dt^m} + b_1 \frac{d^{m-1} r(t)}{dt^{m-1}} + \dots + b_{m-1} \frac{dr(t)}{dt} + b_m r(t), \quad (48)$$

donde $c(t)$ es la variable de salida, $r(t)$ es la variable de entrada y todas las "a" y "b" son constantes.

Obteniendo la transformada de Laplace de los dos miembros de la ecuación (48) y suponiendo nulas las condiciones iniciales obtenemos:

$$(a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + \dots + a_{n-1} s + a_n) C(s) = (b_0 s^m + b_1 s^{m-1} + \dots + b_{m-1} s + b_m) R(s). \quad (49)$$

La definición de la función de transferencia de un sistema es el cociente entre $C(s)$ y $R(s)$ de tal forma que

$$\frac{C(s)}{R(s)} = G(s) = \frac{b_0 s^m + b_1 s^{m-1} + b_{m-1} s + b_m}{a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + a_{n-1} s + a_n}, \quad (50)$$

La función de transferencia $G(s)$ es una propiedad de los elementos del sistema, independiente de las condiciones iniciales.

Si se conoce la función de transferencia del sistema la transformada de la salida puede deducirse por la ecuación:

$$C(s) = G(s)R(s), \quad (51)$$

La respuesta temporal de la salida se obtiene calculando la transformada de Laplace inversa de $C(s)$. [24]

2.3.16 Diagrama de Bode

Es un tipo de representación gráfica de funciones complejas (en nuestro caso, funciones de transferencia) dependientes de una variable real (la frecuencia angular o lineal):

$$H(w) = |H(\omega)|e^{j\phi(\omega)}, \quad (39)$$

El diagrama de Bode se representa con dos gráficas, la primera del módulo de la función y la segunda grafica corresponde a la fase.

La ilustración 8 muestra como ejemplo el diagrama de Bode de un filtro pasa bajas de primer orden, cuya función de transferencia es:

$$H(\omega) = \frac{1}{(j\omega/\omega_c + 1)}, \quad (40)$$

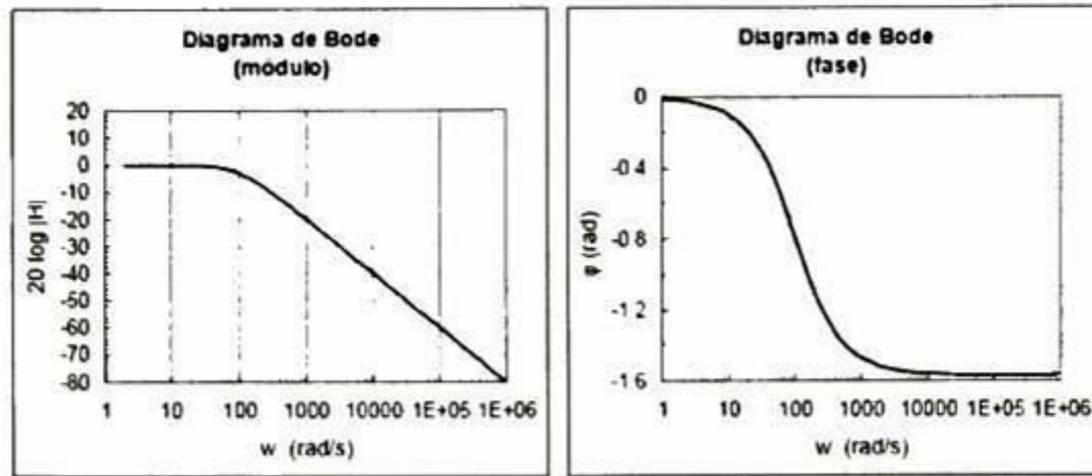


Ilustración 8.-Diagrama de bode de un filtro paso baja de primer orden

Es importante notar que la escala correspondiente al eje de frecuencias es logarítmica ya que los datos varían entre sí por varios ordenes de magnitud, por lo que se marca su logaritmo decimal al separarlos por décadas. Aprovechando la siguiente propiedad de los logaritmos:

$$\log(N * 10^D) = \log(N) + D, \quad (41)$$

El eje perpendicular al eje de frecuencias se representa en dB. En lugar de representar $|H(\omega)|$ se representa $20\log|H(\omega)|$. Esto debido a la misma premisa, poder visualizar funciones de transferencia que pueden variar en varios ordenes de magnitud.[25]

2.3.17 Frecuencia de corte

En un Filtro, es el punto en el cual se empieza a recortar frecuencias. Por ejemplo:

Si el filtro es Paso Bajo para una frecuencia de corte de 12kHz, todas las frecuencias por debajo de la frecuencia de corte pasan intactas, mientras que las que sean mayores serán atenuadas:

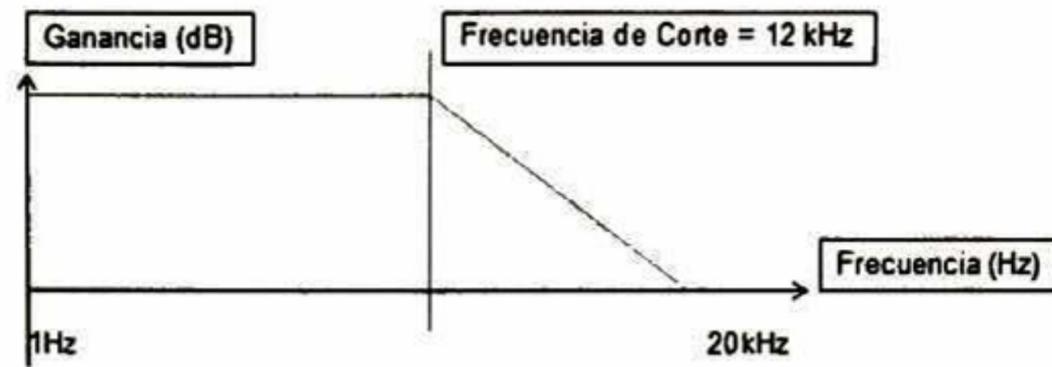


Ilustración 9.-Grafica de frecuencia de corte en Hertz

Un filtro RC paso bajo es un circuito formado por una resistencia y un capacitor conectados en serie.

$$\omega_{corte} = 2\pi f_{corte}, \tag{52}$$

Esto para el cálculo de la frecuencia de corte en decibelios, siendo la frecuencia de corte la frecuencia para la cual la ganancia es tres decibelios inferior a la correspondiente a la zona atenuada. [26]

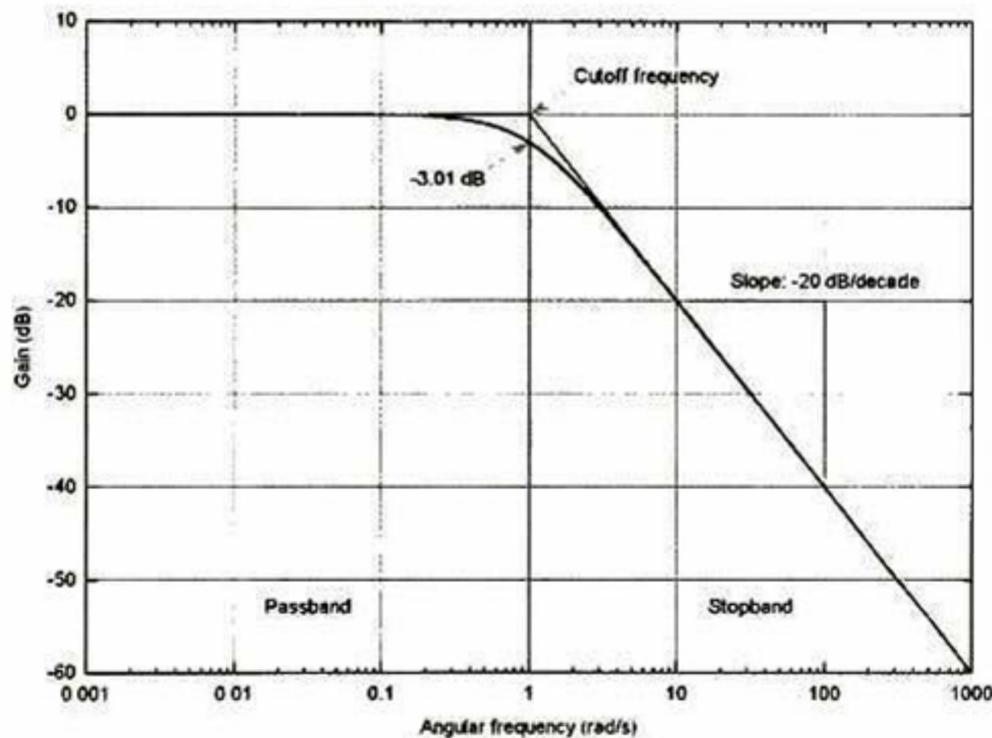


Ilustración 10.- Frecuencia de corte en decibelios

Capítulo 3 Instrumentación

En el siguiente capítulo se hace un listado de los equipos necesarios para adaptar la modalidad de TFC-AFM en el equipo de AFM de CINVESTAV Querétaro.

3.1 AFM Dimencion 3100 de Veeco

Sistema SPM comercial Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100 AFM el cual se adecuó en anterioridad con sensores de humedad de aire y temperatura. Este equipo se encuentra situado en un cuarto con refrigeración y se da un tratamiento de secado al suministro de aire que accesa a la cámara donde se realizan las mediciones, permitiendo mantener la temperatura constante y la humedad en un porcentaje bajo. El equipo está montado sobre una cama de aire para minimizar las vibraciones, fomentando un mejor contacto punta muestra. Todas estas acciones se realizan con la finalidad de asegurar la fidelidad de las mediciones eléctricas realizadas.

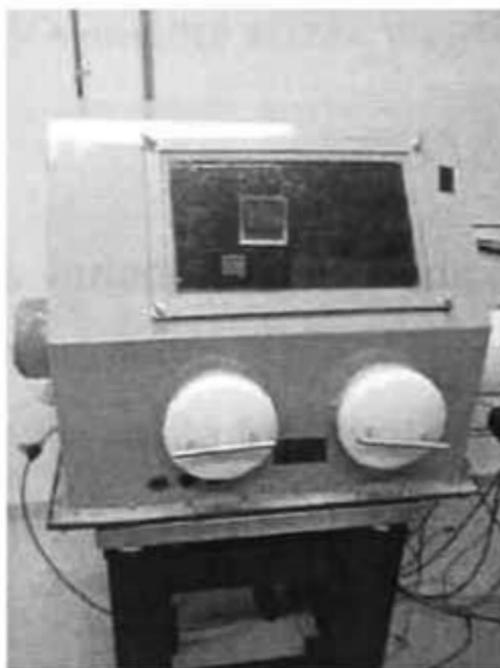


Ilustración 11.- Microscopía de fuerza atómica (AFM) Dimension 3100 de Veeco

3.2 Generador de funciones

Crear ondas de diferentes frecuencias y forma, entre las mas comunes están las sinusoidales, cuadradas y triangulares, pero al incorporar un procesador de señales permite más perfiles específicos, inclusive sucesión de estos a diferentes frecuencias. La limitación de estos equipos es la banda de frecuencia del generador.

El generador de funciones que se utilizó es el Agilent 33120A con un ancho de banda de 15MHz. [27]



Ilustración 12.- Agilent/HP 33120A Waveform Generator

3.3 Osciloscopio

Grafica señales eléctricas variantes en el tiempo, presentando los valores como cordenadas en una pantalla, normalmente el eje X representa el cambion en el tiempo y el eje Y las tensiones, esto permite ver la forma que tiene la señal que introducimos al sistema y su variación al momento de modificar parametros del sistema.[28]

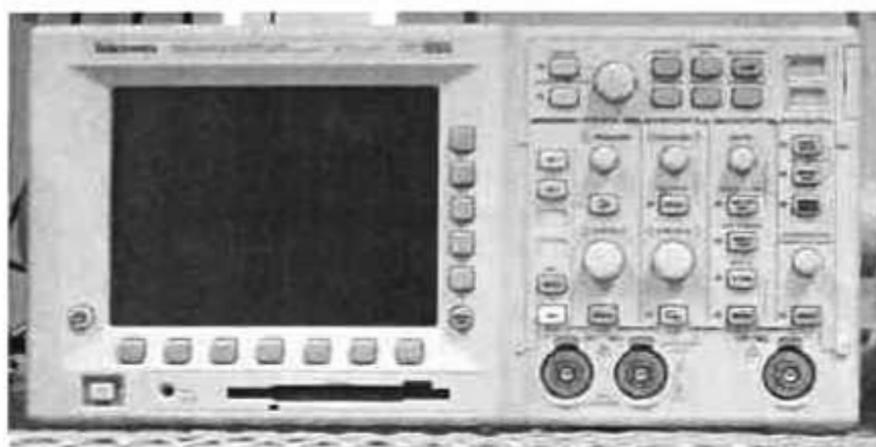


Ilustración 13.- Osciloscopio Tektronix TDS 3052 B

3.4 DAQ Tarjeta de Adquisición de Datos

La adquisición de datos o señales DAQ, consiste de sensores, hardware y una computadora con software programable, su función es tomar muestras de fenómenos pertenecientes al mundo real (Analógicos) como fenómenos eléctricos, corriente, voltaje, o físicos temperatura, presión, humedad entre otros, y generar datos que puedan ser medidos mediante una computadora, esto requiere de una etapa de acondicionamiento, que regula la señal a una con niveles adecuados para que la tarjeta de adquisición de datos, pueda transformar esta información a formato digital. [29]

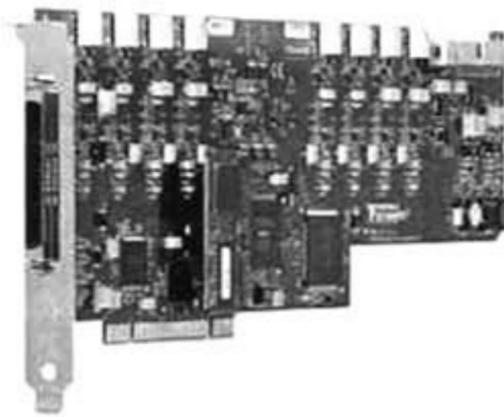


Ilustración 14.- Tarjeta DAQ NI
PCI-6133 National Instruments

Capítulo 4 Desarrollo y mediciones en materiales representativos

4.1 Presentación de técnica TFC-AFM

En este trabajo se aplica un enfoque de identificación de sistemas a un circuito resistencia-capacitancia (RC) para determinar la constante dieléctrica en una resolución nanoscópica. Este nuevo método muestra una concordancia adecuada con las mediciones convencionales usando un equipo Resistencia-Inductancia-Capacitancia (RLC) en una película dieléctrica de TiO₂-SiO₂-PMMA.

Las técnicas de caracterización estándar de capacitancia usando un equipo convencional RLC, no son capaces de medir las propiedades eléctricas a una escala nanométrico por que requieren de un área grande de la estructura para hacer pruebas, por esta razón se están desarrollando nuevas técnicas utilizando el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), donde el radio de la punta de 20 nanómetros es una herramienta ideal para realizar medidas localmente.

Existen dos técnicas principales para medir la capacitancia usando un AFM, la primera está basada en un método de no contacto [6][7][8][9], estos métodos están basados en mediciones de fuerza entre la punta del AFM y la superficie cuando una fuerza de voltaje es aplicada, sin embargo las mediciones son afectadas indirectamente por las fuerza de Van der Waals incrementando el error en la interpretación de los datos. Y la segunda basada en métodos de contacto [30][31], éstos requieren de un equipo externo de medición de capacitancia, haciendo su implementación costosa.

En este trabajo, se propuso un método simple del segundo tipo (contacto) basado en un circuito RC (Resistencia-Capacitancia). La relación entre la señal de entrada y de salida del sistema, en este caso del circuito RC. Un enfoque de identificación de sistemas es aplicado a esta función de transferencia para poder obtener los parámetros usando un proceso de mínimos cuadrados. Una vez que la función de transferencia se conoce, la transformada inversa de ésta es calculada, para que la ecuación diferencial sea resuelta y la constante de tiempo del sistema pueda ser medida, como resultado la

capacitancia del sistema puede ser medida, llamamos a esta técnica Microscopia de Fuerza Atómica modo de medición de Capacitancia por función de transferencia (TFC-AFM). Aparte esta técnica no requiere un sensor de capacitancia solo requiere algunos instrumentos, una tarjeta de adquisición de datos y un generador de función de señales, volviendo fácil su implementación en cualquier AFM.

Para mostrar las capacidades del método TFC-AFM, se realizaron mediciones en un punto estacionario sobre un capacitor MIM (Metal Aislante Metal) y una imagen de capacitancia de un nano alambre con un diámetro aproximado de 100 nm.

4.2. Métodos y Materiales

4.2.1 Capacitores MIM

Las mediciones de capacitancia en un solo punto fueron tomadas de un capacitor MIM usando un material híbrido como película dieléctrica. La capacitancia y constante dieléctrica de las películas dieléctricas fueron determinadas previamente usando un Analizador C-V HP4284A de Hewlett Packard. Estas mediciones fueron tomadas en una estación de pruebas (Cascade Microtech) a temperatura ambiente.

Las películas dieléctricas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$ fueron sintetizadas por técnicas de sol-gel usando Ortosilicato de tetraetilo (TEOS), Tetrabutanolato de titanio (TBT) y Metacrilato de metilo (MMA), como precursores de SiO_2 , TiO_2 y PMMA respectivamente y Metacrilato de 3-(trimetoxisilil)-propilo (TMSPM) como agente acoplante.

Las películas dieléctricas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$ fueron depositadas sobre un sustrato de Oxido de Indio Titanio (ITO) cubierto por una bicapa de 100 nm de oro y cromo térmicamente evaporado como un electrodo inferior. Electrodo superior metálico de oro térmicamente evaporado fueron colocados usando una máscara de sombra para definir los contactos superiores circulares. Todas las preparaciones de los dispositivos MIM fueron realizadas en un ambiente de cuarto limpio (US-Class10000).

La tabla 2 muestra la composición molar de las muestras hechas para este experimento [10], los resultados obtenidos fueron comparados con mediciones convencionales de un equipo RLC.

Tabla 2.- Concentración molar de las películas dieléctricas de TiO₂-SiO₂-PMMA con contactos de oro

	TBT	TEOS	TMSPM	MMA
Serie 1	1.00	1.00	0.50	1.00
Serie 2	1.00	0.75	0.50	1.00
Serie 3	1.00	0.50	0.50	1.00
Serie 4	1.00	0.25	0.50	1.00
Serie 5	1.00	0.00	0.50	1.00

El diseño de la estructura de los capacitores MIM se muestra a continuación se muestra en la ilustración 15:

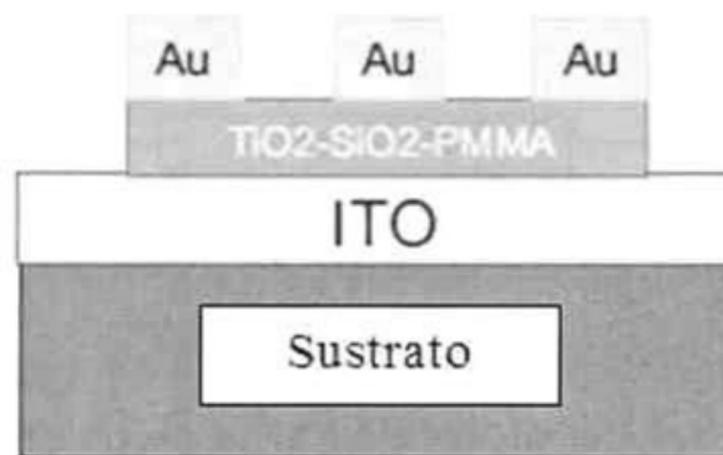


Ilustración 15.- Diseño esquemático de estructura de los capacitores tipo MIM en vista frontal

4.2.2 Nano Alambre

La imagen de capacitancia fue tomada de nano alambres.

Estos fueron desarrollados de aluminio de alta pureza (wt:99.999%) en una solución de agua y ácido oxálico 0.3M.

Fue realizado un proceso de anodizado a 30 V, se utilizó un contra electrodo de acero inoxidable con una fuente de poder controlada. Se realizó un proceso de electrodeposición de Ni con corriente alterna, utilizando una solución de Ni₂(SO₄)₃. Ver ilustración 16.

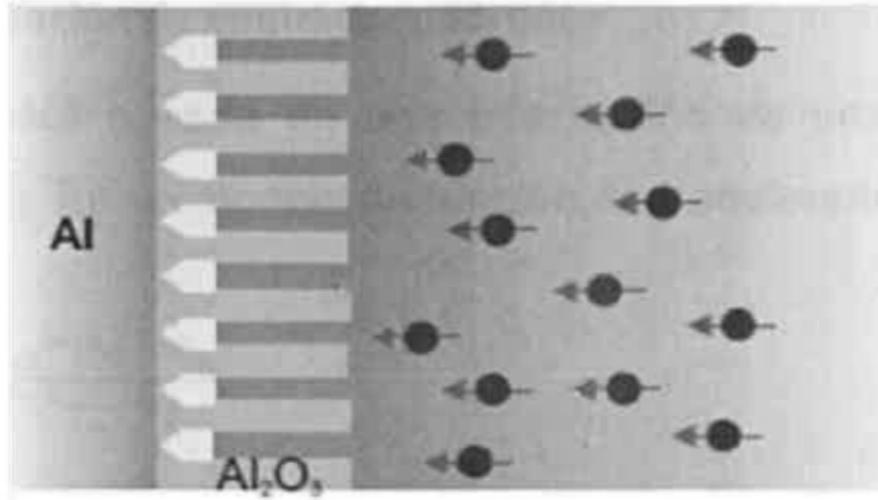


Ilustración 16.- Nanoalambre

4.3 Esquema general de funcionamiento de algoritmo para obtención de capacitancia

En la ilustración 17 se puede observar un diagrama general del funcionamiento del algoritmo matemático detrás la técnica TFC-AFM, esto para facilitar al lector la comprensión de los temas a tratar a partir de este punto.

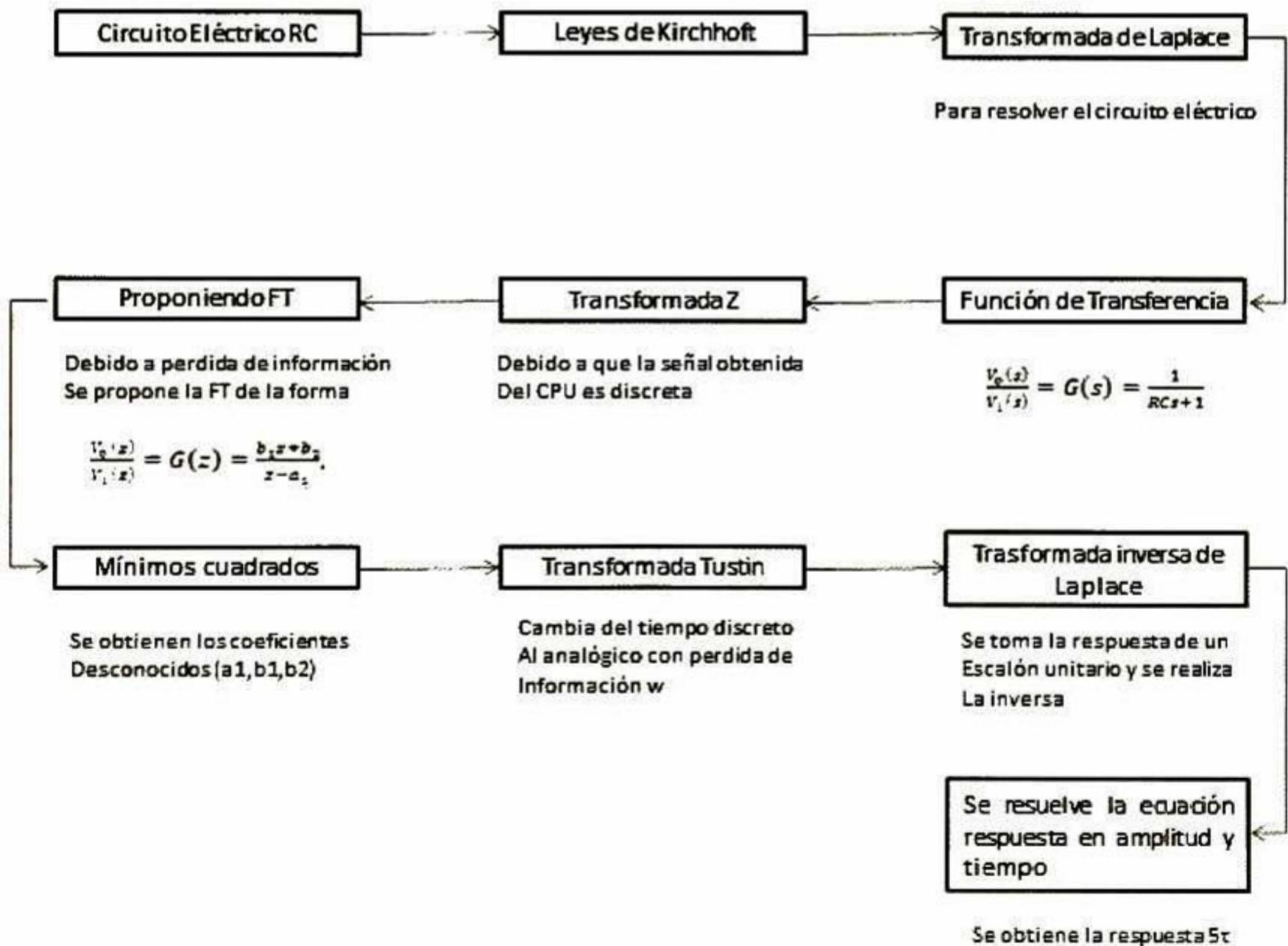


Ilustración 17.- Esquema general de funcionamiento de algoritmo para obtención de capacitancia

4.4 Sistema de identificación de mínimos cuadrados

Esta técnica está basada en una adecuación de una curva usando mínimos cuadrados [32][33][34]. En un modelo de función de transferencia de la forma

$$\frac{Y(z)}{U(z)} = G(z) = \frac{b_1 z^{n-1} + b_2 z^{n-2} + \dots + b_n}{z^n - a_1 z^{n-1} - \dots - a_n}, \quad (54)$$

Donde $U(z)$ es la entrada y $Y(z)$ es la salida. Por tanto el sistema es descrito por la ecuación diferencial

$$y(k) = a_1 y(k-1) + a_2 y(k-2) + \dots + a_n y(k-n) + b_1 u(k-1) + b_2 u(k-2) + \dots + b_n u(k-n), \quad (55)$$

El problema principal es determinar el vector de coeficientes

$$\theta = [a_1 a_2 \dots a_n b_1 b_2 \dots b_n]^T, \quad (56)$$

De las mediciones de secuencias de entrada-salida $u(k)$ y $y(k)$.

Un vector $f(k)$ es definido por

$$f^T(k) = [y_{k-1} y_{k-2} \dots y_{k-n} u_{k-1} u_{k-2} \dots u_{k-n}], \quad (57)$$

Que tiene todas las entradas y salidas adquiridas por el sistema, entonces

$$\begin{aligned} y(n) &= f^T(n) \theta + e(n) \\ y(n) &= f^T(n+1) \theta + e(n+1) \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ y(N) &= f^T(N) \theta + e(N), \end{aligned} \quad (58)$$

Donde θ está definido como en la ec. (56) y $e(N)$ es el error que es una función únicamente de la información medida y ocurre por las inexactitudes en la medición.

Usando la notación

$$y(N) = \begin{bmatrix} y(n) \\ y(n+1) \\ \vdots \\ y(N) \end{bmatrix}, \quad (59)$$

$$F(N) = \begin{bmatrix} f^T(n) \\ f^T(n+1) \\ \vdots \\ f^T(N) \end{bmatrix}, \quad (60)$$

$$e(N) = \begin{bmatrix} e(n) \\ e(n+1) \\ \vdots \\ e(N) \end{bmatrix}. \quad (61)$$

La ec. (58) puede ser expresada como

$$y(N) = F(N)\theta + e(N), \quad (62)$$

donde $y(N)$ es del orden $(N - n + 1) \times 1$, $F(N)$ es $(N - n + 1) \times 2n$, θ es $2n \times 1$, y $e(N)$ es $(N - n + 1) \times 1$. Siguiendo la función de costo $J(\theta)$ está definida como la suma de los errores cuadráticos como

$$J(\theta) = \sum_{k=n}^N e^2(k) = e^T(N)e(N), \quad (63)$$

entonces, de la ecuación (62) y (63)

$$J(\theta) = [y - F\theta]^T [y - F\theta] = y^T y - 2\theta^T y + \theta^T F^T F \theta \quad (64)$$

Donde en la notación la dependencia de los términos de N ha sido omitida por conveniencia. Por lo tanto el valor de θ que minimiza a $J(\theta)$ satisface la ecuación

$$\frac{\partial J(\theta)}{\partial \theta} = -2F^T y + 2F^T F \theta = 0, \quad (65)$$

por lo tanto

$$F^T F \theta = F^T y, \quad (66)$$

Y el mínimo cuadrado estimado de θ es entonces

$$\theta_{MC} = [F^T(N)F(N)]^{-1}F^T(N)y(N), \quad (67)$$

4.5 Procedimiento experimental

Para conocer la capacitancia de un circuito RC, el siguiente circuito es considerado.

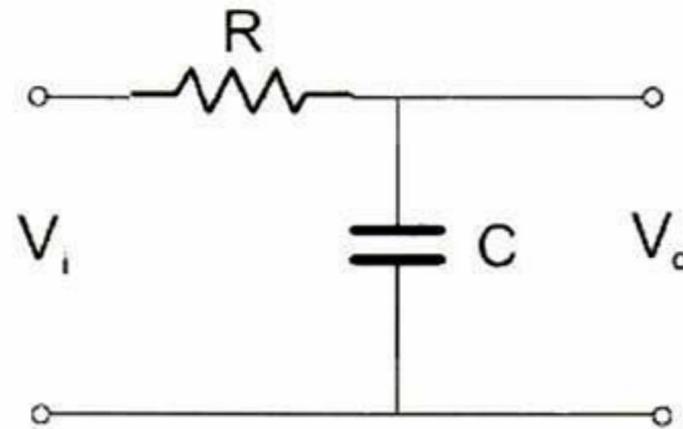


Ilustración 18.- Circuito RC

Este puede ser modelado por una ecuación diferencial usando las leyes de Kirchhoff [35] como:

$$V_i - i(t)R - \frac{1}{C} \int i(t)dt = 0, \quad (68)$$

$$V_o = \frac{1}{C} \int i(t)dt, \quad (69)$$

Entonces la transformada de Laplace de la ecuación (68) y (69) es obtenida, de tal forma que la función de transferencia en el dominio de Laplace está definida como:

$$\frac{V_o(s)}{V_i(s)} = G(s) = \frac{1}{RCs+1}, \quad (70)$$

Donde R y C son la resistencia y capacitancia total del sistema respectivamente, estas pueden ser definidas como:

$$R = R_{carga} + R_{cable} + R_{punta}, \quad (71)$$

Donde $R_{carga} = 0.983M\Omega$ es la resistencia de levantamiento, R_{cable} es la resistencia del cable coaxial y R_{punta} es la resistencia de la sonda, $R_{cable} + R_{punta} = 5k\Omega$,

Entonces

$$C = C_{muestra} + C_{cable} + C_{DAQ}, \quad (72)$$

Donde $C_{muestra}$ es la capacitancia de interés, $C_{cable} = 58\text{pF/m}$ es la capacitancia del cable coaxial, y C_{DAQ} es la capacitancia de la tarjeta de adquisición, $C_{cable} + C_{DAQ} = 185.54\text{pF}$, este último valor fue obtenido usando capacitores comerciales en un proceso de calibración, como primer paso un capacitor comercial de 100pF fue usado para obtener $C_{cable} + C_{DAQ}$ en un segundo paso un capacitor comercial de 47pF fue medido, como resultado de las mediciones se obtuvo $C_{muestra} = 47.85\text{pF}$

Como primer paso para medir la capacitancia, la función de transferencia discreta de la ecuación (70) [32][33] es propuesta como:

$$\frac{V_o(z)}{V_i(z)} = G(z) = \frac{b_1 z + b_2}{z - a_1}, \quad (73)$$

donde b_1 , b_2 y a_1 son parámetros desconocidos, cuyo valor es calculado usando el proceso de mínimos cuadrados, ec. (56). Entonces una transformación de Tustin [32][33][34] es aplicada a la ecuación (73), ésta es definida como

$$z = \frac{1 + \left(\frac{T_s}{2}\right)\omega}{1 - \left(\frac{T_s}{2}\right)\omega}, \quad (74)$$

donde ω es la velocidad compleja angular, T_s es el tiempo de muestreo, la ec.(74) es una transformada biyectiva entre el plano S y el plano Z [33].

Una vez que los parámetros desconocidos son obtenidos, hay una función de transferencia definida en el dominio de Laplace, así que la transformada de Laplace inversa es aplicada, entonces

$$V_o(t) = \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right) V_i(t), \quad (75)$$

Donde $V_i(s) = U(s)$, $U(s)$ es la función escalón [35].

como un paso final, el 99.3% de la respuesta es encontrada, y por tanto el tiempo en el que ocurre esta respuesta es encontrado también, en este porcentaje de la respuesta, el tiempo es conocido como 5τ , donde τ es la constante de tiempo del sistema [35] y esto es definido de acuerdo a la ecuación (9) como

$$\tau = RC, \tag{76}$$

Y por lo tanto la $C_{muestra}$ puede ser calculada.

Las mediciones se realizaron en un sistema SPM comercial Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100 AFM, actualizado con una etapa de nano posicionamiento de ciclo cerrado, nPoint, Inc. NPXY100. Un dispositivo de módulo de acceso de señal (SAM) fue utilizado para la señal de Entrada/Salida al AFM. Las puntas de AFM empleadas fueron con recubrimiento conductor tipo diamante y resistividad de $0.01 - 0.02\Omega\text{cm}$. Una tarjeta de adquisición DAQ NI-PCI-6133 de National Instruments™ fue empleada para la adquisición de datos. Un generador de funciones HP/Agilent 33120A fue utilizado para producir el barrido de frecuencia de la señal de excitación, la cual debe de ser persistente [36]. La configuración del arreglo se muestra en la ilustración 19.

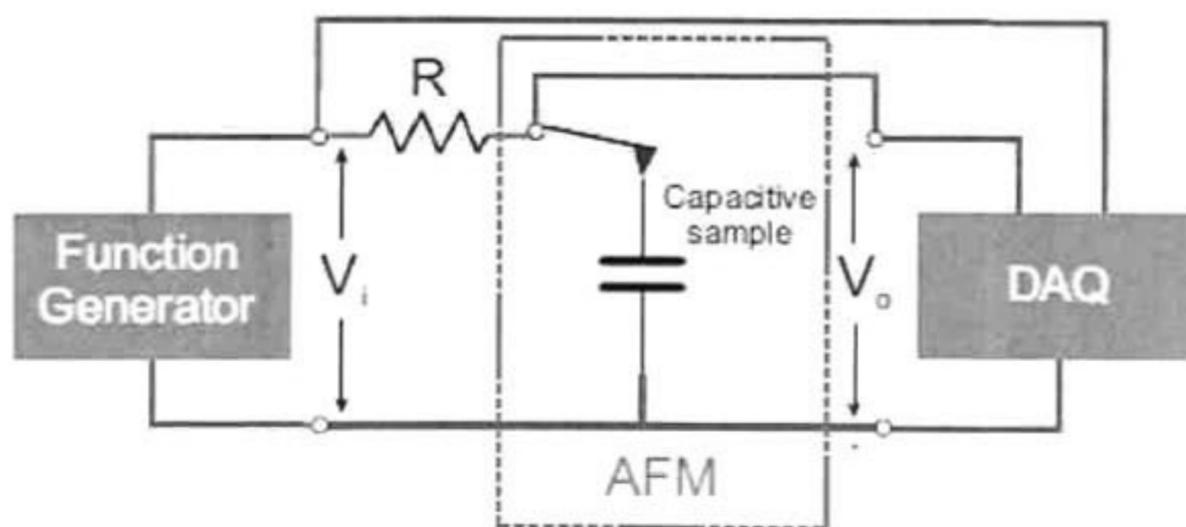


Ilustración 19.-Arreglo de configuración TFC-AFM

La configuración de las medidas descrita previamente se lleva a cabo en una frecuencia de 1Hz a 60kHz, este último valor fue determinado debido al intervalo de frecuencia en el que puede trabajar la DAQ y de la necesidad de una excitación persistente al sistema para poder obtener la inversa de la matriz perteneciente a la ecuación 67 [36].

Matlab™R2012b y Labview™2013 fueron utilizados para obtener la información del AFM y procesar las señales.

De acuerdo con el sistema definido en la ec.(70), si $s = j\omega$ donde $j = \sqrt{-1}$ y ω es la velocidad angular compleja, este sistema puede ser analizado en el dominio de Fourier [35]

La frecuencia de corte ocurre cuando

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC}, \quad (77)$$

Donde f_c es la frecuencia de corte. Así que la resolución de la capacitancia es de 2.6984pF.

Más aun, la constante dieléctrica puede ser calculada con TFC-AFM como

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{d}, \quad (78)$$

donde C es la capacitancia, k es la constante dieléctrica, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ es la permitividad eléctrica del espacio libre, A es el área, y d es la distancia entre contactos, en este caso el espesor de la película.

Capítulo 5 Resultados

Las medidas obtenidas usando TFC-AFM en un barrido de frecuencia de 1Hz a 60kHz se muestran en la tabla 3, junto con una comparación con la información obtenida usando un equipo RLC convencional a 100 kHz. Todas las mediciones fueron tomadas en un punto estacionario sobre la muestra.

Tabla 3.- Capacitancia promedio medida en pF de películas de TiO₂-SiO₂-PMMA con contactos de oro

	TEOS	d(nm)	HP4284A C-V analyzer	K(HP4284A C-V analyzer)	TFC-AFM	K (TFC-AFM)
Serie 1	1.00	409	22.77	33.50	22.17	32.61
Serie 2	0.75	416	25.68	38.42	21.00	31.42
Serie 3	0.50	136	17.68	10.11	22.50	12.87
Serie 4	0.25	230	16.73	13.84	24.47	20.24
Serie 5	0.00	1397	19.34	97.18	22.55	113.30

Donde K es la constante dieléctrica y el valor de la capacitancia es en picofaradios.

Se observa una relación de los valores de capacitancia obtenidos mediante los dos equipos con una concordancia en el orden de magnitud.

El equipo TFC-AFM tiene la ventaja de poder obtener imágenes de topografía y relacionarlas con su capacitancia en una resolución nanométrica. En la ilustración 19 y 20 se observa las mejores imágenes de capacitancia y topografía respectivamente, de una serie de 15 mediciones para una muestra de nano alambres de Ni en una matriz de alúmina. No es posible comparar la imagen de capacitancia con valores obtenidos mediante otros equipos debido a la escala en la que se mide, es importante mencionar que esta medición no es una toma estacionaria, sino una imagen la cual se obtuvo usando una resolución lateral del orden del diámetro del contacto punta muestra de alrededor de 20 nanómetros.

Capacitancia (pF)

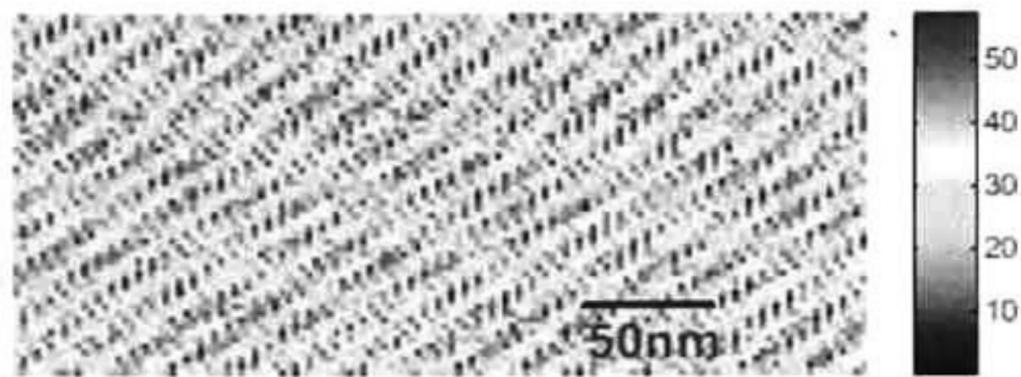


Ilustración 20.- Medición de capacitancia de nano alambre, 55x126 pixeles

En la ilustración 20 se realizó un análisis estadístico para poder especificar los valores de capacitancia promedio, esto debido al ruido, posiblemente provocado por un mal contacto punta muestra. Fue realizada una deconvolución de tres picos, la cual se muestra en la ilustración 22, indica que la imagen tiene tres valores de capacitancias más recurrentes.

No se hicieron mediciones puntuales por la dificultad de colocarse encima de un nano alambre dado las dimensiones de este.

Topografía (nm)

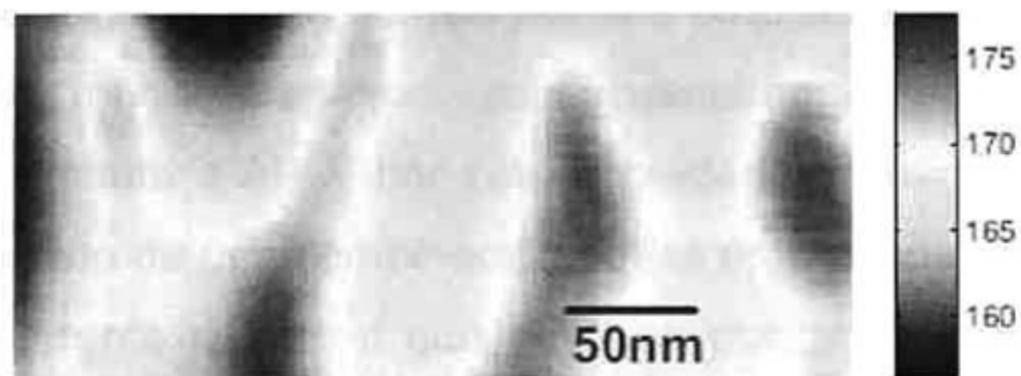


Ilustración 21.-Medición de topografía de nano alambre, 55x126 pixeles

Se observa una superficie casi homogénea con variaciones promedio de altura con un máximo de alrededor de 23 nanómetros. La parte de mayor altura corresponde a los nano alambres con una altura alrededor de 177 nanómetros.

A partir de la ilustración 20, se tomaron los valores de 200 puntos, con el fin de realizar un análisis estadístico del comportamiento de las mediciones de la capacidad, que permitiera correlacionarlo con la superficie de la muestra medida. La deconvolución del muestreo de las mediciones permitió obtener los resultados que se presentan en la ilustración 22, se observan tres picos, lo que indica las capacitancias más frecuentes en la superficie de la muestra.

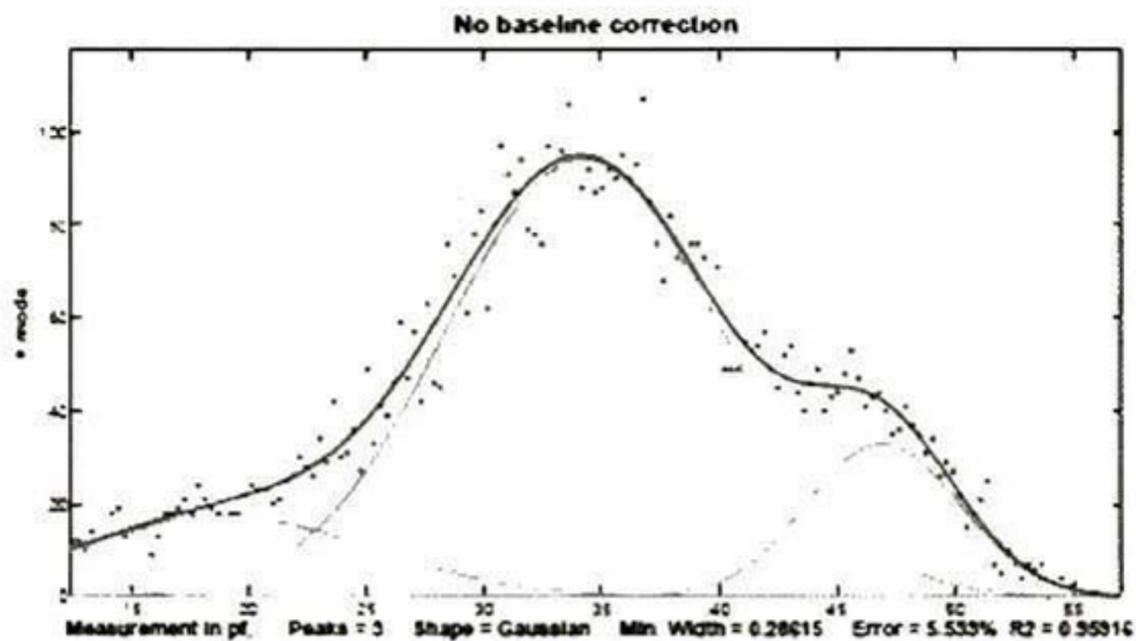


Ilustración 22.- Análisis estadístico de capacitancia para nano alambre de Ni

Los valores promedio obtenidos son 18.89pF, 34.25pF y 46.95pF, correspondientes posiblemente al Ni al Al_2O_3 y a una combinación de ambos. La capacitancia de 18.89pF puede ser debida principalmente a Ni que por sus propiedades conductoras explicaría una capacitancia de menor magnitud, subsecuentemente el mayor valor 46.95pF corresponde principalmente a Al_2O_3 por sus propiedades dieléctricas y 34.25pF es un valor intermedio obtenido de una combinación de las propiedades de ambos materiales, es el valor más recurrente debido a que hay una mayor área en la cual existe una percolación de los materiales en comparación con el área en la cual podemos encontrar una contribución más pura de un tipo de material en específico.

Se realizó una medición de capacitancia puntual para las películas de TiO_2-SiO_2-PMMA con contactos de aluminio variando el diámetro de los contactos en una muestra de una sola concentración.

Tabla 4.- Capacitancia medida de película de TiO₂-SiO₂-PMMA concentración 1:0.5:0.5:1M con contactos de Aluminio

Diametro (μm)	Capacitancia TFC-AFM (pF)
100	24.231
200	2.682
300	30.266
500	31.182

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{d}$$

Los valores de capacitancia aumentan conforme el tamaño del contacto en el que se realiza la medición como era de esperarse de acuerdo a la ec. 78 para la capacitancia, comprobando la coherencia del algoritmo matemático del procedimiento de medición.

Capítulo 6 Conclusiones

Se logró los objetivos propuesto en el trabajo, desarrollo, calibración y aplicación de técnicas de Microscopia de Fuerza Atómica de medición de Capacitancia por Función de Transferencia (TFC-AFM).

Se instaló y calibro la modalidad TFC-AFM en el sistema del laboratorio de AFM del CINVESTAV-Querétaro.

Se obtuvieron imágenes de capacitancia por medio de la técnica TFC-AFM desarrollada.

Se analizó las mediciones de TFC-AFM 1Hz a 60kHz realizadas en películas de un composito dieléctrico hibrido de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PMMA}$, para diferentes espesores de dieléctrico en los capacitores, así como para variaciones de la composición del composito dieléctrico hibrido, mostrando una buena relación con los valores obtenidos usando un equipo de medición convencional RLC a 100 kHz.

Se demuestra la validez del algoritmo seleccionado para capacitores de comportamiento lineal, se obtuvo la primera imagen de capacitancia en el sistema desarrollado, la que presenta valores adecuados.

Es de resaltar que el sistema propuesto es más barato ya que no requiere de equipos adicionales como un amplificador lock-in o un equipo de medición RLC.

Capítulo 7 Trabajo Futuro

Entre los trabajos a futuro necesarios para mejorar la calidad de la técnica TFC-AFM se encuentran en primer lugar, realizar un mayor número de pruebas en capacitores de una amplia gama de valores de capacitancia, basado en estas pruebas mejorar la calidad del modelo matemático, entre estas mejoras se encuentran modelar el contacto punta muestra y automatizar el algoritmo matemático para que identifique y clasifique capacitores lineales de los no lineales, avisando al usuario si el capacitor que se está midiendo es no lineal, los cuales no pueden ser modelados por el algoritmo.

Otro tema importante es adecuar un paso de desplazamiento en la toma de la medición en el AFM para este tipo de medición, debido a que podría mejorar la resolución de la medición si se toman cada punto de la medición de manera estática ya que al momento de tomar estas mediciones de manera dinámica se obtiene mucho ruido. Al momento de realizar este paso se podrían realizar curvas distancia-capacitancia en un área en la cual la capacitancia correspondiente al material es despreciable, obteniendo el error de capacitancia referente a la capacitancia de los cables [8] o recurrir a circuitos electrónicos más avanzados para reducir drásticamente los efectos parasíticos de la capacitancia de los cables, la inclinación de la muestra, y en contacto punta muestra como sería cubrir el holder (portador) y el chip (circuito integrado) con una capa metálica que se encuentre al mismo potencial que la punta. [37].

Bibliografía

- [1] P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, and R. E. Walkup, "Carbon nanotubes : nanomechanics , manipulation , and electronic devices," pp. 201–209, 1999.
- [2] S. C. Hsiao, A. K. Crow, W. A. Lam, C. R. Bertozzi, D. A. Fletcher, and M. B. Francis, "DNA-coated AFM cantilevers for the investigation of cell adhesion and the patterning of live cells," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, pp. 8473–8477, 2008.
- [3] F. J. Giessibl, "Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy," *Science (80-.)*, vol. 289, no. 5478, pp. 422–425, 2000.
- [4] P. Eaton, Peter. and West, *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [5] Veeco, "A Practical Guide to SPM," p. 30, 2005.
- [6] B. Kumar, J. C. Bonvallet, and S. R. Crittenden, "Dielectric constants by multifrequency non-contact atomic force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 2, p. 025707, 2012.
- [7] O. Cherniavskaya, L. Chen, V. Weng, L. Yuditsky, and L. E. Brus, "Quantitative noncontact electrostatic force imaging of nanocrystal polarizability," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 7, pp. 1525–1531, 2003.
- [8] L. Fumagalli, G. Ferrari, M. Sampietro, and G. Gomila, "Dielectric-constant measurement of thin insulating films at low frequency by nanoscale capacitance microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, pp. 15–18, 2007.
- [9] R. I. Revilla, X.-J. Li, Y.-L. Yang, and C. Wang, "Comparative Method To Quantify Dielectric Constant at Nanoscale Using Atomic Force Microscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 10, pp. 5556–5562, 2014.
- [10] D. E. G. Caballero, "Depósito y caracterización de materiales híbridos TiO₂–SiO₂-PMMA," Cinvestav Queretaro, 2013.
- [11] E. B. Liao, L. H. Guo, S. Member, R. Kumar, G. Q. Lo, N. Balasubramanian, and D. L. Kwong, "on Organic Substrates," vol. 26, no. 12, pp. 885–887, 2005.
- [12] J. Lim, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S. N. Lee, and J. Kim, "All-inkjet-printed Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitor," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. SUPPL. 1, pp. e14–e17, 2012.

- [13] M. D. Morales-Acosta, M. A. Quevedo-López, H. N. Alshareef, B. E. Gnade, and R. Ramírez-Bon, "Dielectric Properties of PMMA-SiO₂ Hybrid Films," *Mater. Sci. Forum*, vol. 644, pp. 25–28, 2010.
- [14] M. D. Morales-Acosta, M. a. Quevedo-López, B. E. Gnade, and R. Ramírez-Bon, "PMMA-SiO₂ organic-inorganic hybrid films: Determination of dielectric characteristics," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 218–224, 2011.
- [15] M. D. Morales-Acosta, C. G. Alvarado-Beltrán, M.A. Quevedo-López, B. E. Gnade, A. Mendoza-Galván, and R. Ramírez-Bon, "Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO₂ hybrid films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 362, no. 1, pp. 124–135, 2013.
- [16] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, p. 3559, 2005.
- [17] A. Buasri, K. Liangraksa, T. Sirisom, and N. Tangkachalakul, "Characterization and Thermal Properties of Sol-Gel Processed PMMA/SiO₂ Hybrid Materials," *Adv. Mater. Res.*, vol. 55–57, pp. 749–752, 2008.
- [18] D. T. Lee, J. P. Pelz, and B. Bhushan, "Instrumentation for direct, low frequency scanning capacitance microscopy, and analysis of position dependent stray capacitance," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 73, no. 10, p. 3525, 2002.
- [19] R. D. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales - Donald Askeland* 1998.
- [20] R. A. Serway and J. W. Jewett, "Physics for Scientists and Engineers, Volume 1," p. 1215, 2007.
- [21] F. J. F. Antón, J.C.Á., Pascual, L. M., & Martín, *Introducción al análisis de circuitos eléctricos*. Universidad de Oviedo, 2007.
- [22] D. James, G., & Burley, *Matemáticas Avanzadas para ingeniería*. Pearson Educación, 2002.
- [23] Athanasios Papoulis, *Sistemas digitales y analógicos, transformada de Fourier, estimación espectral*. 1985.
- [24] B. C. Kuo, *Sistemas de control automático*. 1996.
- [25] R. P. Ñ. García, *Apuntes de sistemas de control*. 2003.
- [26] J. M. Valls, G.C., López, J.E., & Marí, *Fundamentos de electrónica analógica*. Universidad de València, 2011.
- [27] "Hewlett packard Generador de funciones Agilent/HP 33120A Waveform Generator." [Online]. Available:

<http://www.testequipmentdepot.com/usedequipment/hewlettpackard/signalgenerators/33120a.htm>. [Accessed: 28-Sep-2015].

- [28] B. Merkel, "Tektronix Osciloscopio TDS 3052 B." [Online]. Available: <http://www.tek.com/oscilloscope/tds3054b-manual/tds3052b-tds3054b-and-tds3064b-read-first>. [Accessed: 28-Sep-2015].
- [29] N. Instruments, "National Instruments Tarjeta DAQ NI PCI-6133." [Online]. Available: <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/es/nid/201937>. [Accessed: 28-Sep-2015].
- [30] N. Nakagiri, "Imaging mechanism and effects of adsorbed water in contact-type scanning capacitance microscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 14, no. 2, p. 887, 1996.
- [31] R. Shao, S. V. Kalinin, and D. a. Bonnell, "Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atomic force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 12, p. 1869, 2003.
- [32] K.Ogata, *Discrete-Time Control Systems*. Prentice-Hall International, 1995.
- [33] C.L.Phillips, and H.T. Nagle, *Digital Control System Analysis and Design*. Prentice-Hall International, 1995.
- [34] B.Kuo, *Digital Control Systems*. Oxford University Press, 1995.
- [35] K.Ogata, *Modrn Control Engineering*. Prentic-Hall International, 2010.
- [36] R.Marino, *Nonlinear Control Design: Geometric, Adaptive and Robust*. Prentice Hall, 1995.
- [37] I. Estevez, P. Chrétien, O. Schneegans, and F. Houzé, "Specific methodology for capacitance imaging by atomic force microscopy: A breakthrough towards an elimination of parasitic effects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 8, p. 083108, 2014.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. CARLOS GUILLERMO PLATT POU TITULADA: DESARROLLO DE TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA MODO DE MEDICIÓN DE CAPACITANCIA POR FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA (TFC-AFM), FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTICUATRO DE NOVIEMBRE DEL DOS MIL QUINCE.

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. JOSÉ MARTIN YÁÑEZ LIMÓN

DRA. MARÍA DOLORES DURRUTHY RODRÍGUEZ



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013575