



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**

**Facultad de Ciencias**

**REFLECTANCIA ESPECTROSCÓPICA DE CONTRASTE EN EL  
LÍMITE DEL CAMPO CERCANO: CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE GRAFENO**

**TESIS**

que para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Aplicadas**

PRESENTA:

**I.F. Daniel Medina Escobedo**

**Directores de Tesis:**

Dr. Ricardo Castro García

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez

San Luis Potosí, S. L. P., México

Septiembre 2019

**REFLECTANCIA ESPECTROSCÓPICA DE CONTRASTE EN EL  
LÍMITE DEL CAMPO CERCANO: CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE GRAFENO**

Tesis que presenta:

**I.F. Daniel Medina Escobedo**

A la comisión integrada por:

---

Dr. Ricardo Castro García

Asesor de Tesis

---

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez

Asesor de Tesis

---

Dr. José Manuel Flores Camacho

Sinodal

---

Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro

Sinodal

*A mis padres, lo que hice y lo que haré será siempre intentando imitar lo excelente  
personas que ustedes son.*

# Agradecimientos

Al Dr. Luis Felipe Lastras Martínez por el conocimiento que me transmitió a lo largo de este proyecto, además de la paciencia y atención de asesoría.

Al Dr. Ricardo Castro García por el apoyo, confianza y atención durante el desarrollo de este proyecto.

Así como a los Dres. José Manuel Flores Camacho y Raúl Balderas Navarro, por sus excelentes recomendaciones, tanto de temas incluidos dentro de ésta misma Tesis como escolares, laborales e inclusive personales a lo largo de mi estancia en el Instituto.

A mis padres, Matilde Escobedo y Juan Miguel Medina, por siempre apoyarme y guiarme en todos los sentidos para lograr mis metas.

A mis hermanos, José Miguel y Juan Manuel, por la mejor infancia y sus consejos que me han llevado hasta donde estoy. A mi hermano Aarón por mostrarme que nunca se debe perder la capacidad de asombro y por hacer que me siga sintiendo infante.

A Jessica Nefalí, por su amor, paciencia y comprensión durante tantos años y por siempre impulsarme a conseguir lo que deseo.

A mis amigos y compañeros Claudia, Rosario, Flor, Andrés, Luis, Emanuel, Enrico, Oscar, Jorge y Alan, por las risas, tragedias y buenos ratos. Y por siempre hacer que me riera de la vida sin importar las situaciones que enfrentamos. Gracias Uniicornios.

A todo el personal del IICO por siempre estar dispuestos a ayudar sin importar el día ni la hora con tal de que logrará cumplir con mis proyectos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

A todos y cada uno de ustedes, sinceramente, muchas gracias.

# Índice

Índice	II
Resumen	VI
<b>Capítulo 1. Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1.    Introducción	1
<b>Capítulo 2. Microscopia de Campo Cercano (NSOM)</b>	<b>4</b>
2.1.    Microscopía Óptica de Campo Cercano (NSOM)	4
2.1.1.    Origen de la Microscopía Óptica de Campo Cercano (NSOM)	4
2.2.    NSOM	5
2.3.    NSOM/AFM	7
2.3.1.    Tipo de puntas usadas para AFM/NSOM	7
2.3.2.    Aislamiento de vibraciones en el sistema	10
2.4.    Introducción a la instrumentación NSOM/AFM en equipo MV2000 de Nanonics	10
2.4.1.    Retroalimentación tipo STM	11
2.4.2.    Retroalimentación tipo tapping mode	11
2.4.3.    Escaneos X-Y-Z	15
2.4.4.    Configuración de los modos de operación NSOM MV2000	17
2.4.4.1.    NSOM en modo Colección	17
2.4.4.2.    NSOM en modo Reflexión	18
2.4.4.3.    Software de control del NSOM MV200	19
<b>Capítulo 3. Sistema Espectroscópico NSOM y la técnica de Reflectancia Diferencial de Contraste (DRC)</b>	<b>22</b>
3.1.    Sistema espectroscópico	22
3.1.1.    Láseres semiconductores	22

3.1.2. Láser de Titanio:Zafiro	23
3.2. La técnica de Reflectancia Diferencial de Contraste (DRC)	24
<b>Capítulo 4. Resultados experimentales y Discusión</b>	<b>25</b>
4.1. Hojuelas de Grafeno sintetizadas por la técnica de exfoliación	25
4.1.1. Estructura cristalina del grafeno	25
4.1.2. Resumen de las propiedades fundamentales del grafeno en modo	26
4.1.3. Síntesis de las películas de grafeno	27
4.2. Resultados experimentales y discusión	27
<b>Capítulo 5. Conclusiones</b>	<b>33</b>
5.1. Conclusiones	33
<b>Referencias</b>	<b>35</b>
Apéndice A. Artículo Publicado del trabajo de Tesis	38
Apéndice B. Procedimiento de alineación del láser entonable	42

# Índice de Figuras

## Capítulo 2

<b>Figura 2.1.</b> Formación del campo cercano en la vecindad de una apertura de diámetro $a$ .	6
<b>Figura 2.2.</b> Comparación de resoluciones ideales de una punta de alto aspecto contra una de bajo aspecto al moverse sobre una superficie idéntica, donde la primera da una mejor resolución y mejor representación real.	8
<b>Figura 2.3.</b> (a) Puntas de alto aspecto de la empresa Nanonics. (b) Modos de NSOM/AFM. Técnica estándar (izquierda). Método mejorado por Nanonics (derecha).	8
<b>Figura 2.4.</b> (a) Punta de alto aspecto con ángulo de inclinación realizando análisis en (a) una estructura tipo zanja y (b) una formación tipo pared lateral.	9
<b>Figura 2.5.</b> Representación esquemática, sencilla, de aproximación del tuning fork como un resorte en modo de retroalimentación tipo tapping mode.	12
<b>Figura 2.6.</b> Montura de punta del equipo y tuning fork del MultiView 2000.	14
<b>Figura 2.7.</b> Punta de fibra óptica utilizada en el sistema MultiView 2000 que tiene una curva próxima a $90^\circ$ cerca de la apertura de la	14
<b>Figura 2.8.</b> Curvas de resonancia producidas por una punta de NSOM de modo Colección. (a) Curva generada para magnitud de la amplitud de resonancia. (b) Curva de fase creada por un proceso automático realizado por el sistema que controla al microscopio. (c) Curva generada para magnitud de la fase de resonancia.	15
<b>Figura 2.9.</b> Partes conformantes del cabezal MultiView 2000 (a) Vista caballera del escáner superior e inferior. (b) Vista superior del escáner mostrando el tuning fork y la unidad de montura de la punta NSOM para los escaneos X-Y-Z	16
<b>Figura 2.10.</b> Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo Colección	17
<b>Figura 2.11.</b> Configuración de NSOM en modo Colección dentro del laboratorio	18
<b>Figura 2.12.</b> Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo Reflexión	18
<b>Figura 2.13.</b> Configuración de NSOM en modo Reflexión dentro del laboratorio.	19
<b>Figura 2.14.</b> Panel frontal de programa NWS11 con ventana de selección de dirección IP para comunicación con dispositivo.	19
<b>Figura 2.15.</b> Secciones aplicadas para la elaboración de escaneos de muestras.	20

**Figura 2.16.** Vista típica de un escaneo en el software NSW11. En azul se muestra la topografía de la muestra y en rojo la imagen de NSOM. 21

## Capítulo 3

**Figura 3.1.** Sistema de NSOM espectroscópico capaz de trabajar con  $\lambda = 405, 454, 485, 514, 532, 632$  y  $670$  nm. 22

**Figura 3.2.** Esquema interno del láser sintonizable de Titanio:Safiro en el rango de  $650$  nm a  $1100$  nm. 23

## Capítulo 4

**Figura 4.1.** (a) Representación convencional de la estructura cristalina de grafeno. La celda unitaria es un rombo, que se muestra con línea atenuada. Todo el cristal puede ser generado por la traslación repetida de los vectores unitarios etiquetados como  $a_1$  y  $a_2$ . (b) Descripción convencional de la primera zona de Brillouin para el grafeno, que se muestra sombreado. 26

**Figura 4.2.** Ilustración que resume algunas de las características, propiedades y aplicaciones más comunes del grafeno. 26

**Figura 4.3.** Parámetros SE para la muestra de grafeno/  $\text{SiO}_2$  /Si estudiados en el presente trabajo. La estructura se muestra en el recuadro. Los círculos abiertos en (a) y (b) son los valores experimentales obtenidos para  $\cos \Delta$  y  $\tan \psi$  respectivamente. Las líneas continuas son los ajustes calculados usando las ecuaciones 4.2 a 4.4 con los valores de  $d_2 = 304$  nm y  $d_1 = 0.8$  nm El recuadro muestra la notación y el modelo de cuatro capas utilizado en las ecuaciones 4.1 a 4.3. 30

**Figura 4.4.** Espectros de DRC calculados utilizando la Ec. 5.4 para 1, 2, 3,4 y 5 monocapas de grafeno y un espesor de  $d_2 = 304$  nm de la capa de  $\text{SiO}_2$ . La flecha apunta a la línea a trazos indica la longitud de onda del láser que se usa para medir las imágenes de campo cercano. 31

**Figura 4.5.** Imagen de DRC obtenida utilizando una longitud de onda láser de  $\lambda = 632$  nm. La escala de colores está indicada para monocapas de grafeno 1,2,3,4,5,6,7,8 y 9. Los tres perfiles (a), (b) y (c) para AFM y NSOM están indicados en la parte inferior de la figura por medio de círculos abiertos. Los perfiles son escalones con alturas discretas que dependen del número de monocapas de grafeno. Las líneas discontinuas azules son los perfiles obtenidos para las mismas regiones, pero con una longitud de onda del láser de  $\lambda = 514$  nm. Nótese que los perfiles no tienen ninguna estructura para esta longitud de onda y no se forma ninguna imagen DRC como se predijo en nuestro modelo. 32

# Índice de Tablas

## Capítulo 2

**Tabla 2.1.** Características de fábrica para puntas, por la compañía Nanonics. 9

# Resumen

La tendencia de los dispositivos tecnológicos, de un tiempo hacia la actualidad, a la miniaturización, así como la curiosidad de la humanidad de saber más sobre las cosas que le rodean, en especial por las que a simple vista no es posible observar a detalle, ha conllevado al desarrollo y perfeccionamiento de técnicas de microscopia cada vez con una mejor resolución y una mayor capacidad de escala. Esto trae como resultado el poder distinguir y estudiar objetos a escala nanométrica, en el caso de aplicar la Microscopia de Fuerza Atómica o AFM (AFM, por sus siglas en inglés de Atomic Force Microscopy), o a escala de sublongitud de onda, para la implementación de una Microscopia Óptica de Campo Cercano o NSOM (NSOM, por sus siglas en inglés de Near-field Scanning Optical Microscopy).

El presente trabajo de Tesis pretende desarrollar la Microscopia Óptica de Campo Cercano NSOM como una herramienta de Contraste de Reflectancia Diferencial o DRC (DRC, por sus siglas en inglés de Differential Reflectance Contrast) para el análisis de nuevos materiales, tales como los materiales bidimensionales o 2D. Específicamente se estudió un sistema con una estructura conformada por grafeno en un sustrato de Dióxido de Silicio/Silicio (grafeno/SiO<sub>2</sub>/Si).

Demostrando que es posible utilizar NSOM para desarrollar la técnica DRC para la caracterización del grosor en la escala sub-micrométrica de materiales bidimensionales o también llamados 2D.



# Capítulo 1

## Introducción general

### 1.1. Introducción

El grafeno presenta propiedades físicas muy interesantes y ha sido considerado como un material muy prometedor en aplicaciones de dispositivos en la tecnología de los semiconductores [1-4]. Uno de los métodos comúnmente utilizados para la fabricación del grafeno es la escisión micro-mecánica de grafito o método de la “cinta adhesiva”, donde la capa superior un cristal de grafito es removido por una cinta adhesiva extrayendo capas delgadas de grafito formando un cristal y posteriormente transferir estas capas a un sustrato. En general hojuelas de grafeno de diferentes tamaños y espesores pueden ser obtenidas sobre sustratos de diferentes materiales utilizando este método de fabricación. La caracterización de las hojuelas de grafeno es crucial para el desarrollo de nuevos métodos de síntesis y nuevas aplicaciones. En particular, una serie de técnicas como la Microscopía de Fuerza Atómica o AFM (AFM, por sus siglas en inglés de Atomic Force Microscopy) [5], la espectroscopia Raman [6] y el contraste óptico utilizando luz blanca (con un tamaño de punto de luz de 1 micrómetro) [6] se han utilizados para determinar el espesor de las capas de grafeno. Uno de los limitantes en la caracterización óptica es la difracción de la luz. En un microscopio típico se define el poder de resolución  $\delta$  de acuerdo con:

$$\delta = \frac{\lambda}{2*AN} \quad (1.1)$$

en donde  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada y  $AN$  es la apertura numérica del microscopio. Por ejemplo, para una apertura numérica de  $AN = 1.4$  y para luz en el visible con una longitud de onda  $\lambda$  en el rango de 400 nm – 700 nm, la Ecuación 1.1 nos da una resolución  $\delta$  de entre 140 nm y 250 nm. Es decir, teóricamente el tamaño del punto de luz será de cientos de nanómetros en el mejor de los casos, aunque de manera práctica es mayor que eso. Esto hace muy difícil o imposible por medio de un microscopio aislar la señal óptica

de una hojuela de grafeno individual de tamaño sub-micrométrico que tenga un espesor uniforme.

Las propiedades ópticas de materiales bidimensionales como el grafeno son de gran interés tanto desde el punto de vista científico como del tecnológico [7-9]. La absorción de grafeno viene dada por constantes fundamentales y puede expresarse de acuerdo con  $\alpha = e^2 / \hbar c$  [9]. Se ha encontrado que el grafeno de un átomo de espesor absorbe  $\pi\alpha = 2.3\%$  de la luz incidente [9]. Al utilizar este hecho, el grosor de una hojuela de grafeno se puede estimar midiendo su reflectancia o transmitancia.

Debido a la extrema delgadez y baja visibilidad del grafeno, su detección y la medición precisa de sus propiedades ópticas representan un gran reto experimental. La visibilidad del grafeno puede mejorarse mediante la exfoliación del grafeno en un sustrato de Dióxido de Silicio/Silicio ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) [10]. La visibilidad del grafeno depende en gran medida de ambas cosas, del espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$  y de la longitud de onda de la luz utilizada. La caracterización óptica del sistema grafeno/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  mediante Elipsometría Espectroscópica o SE (SE, por sus siglas en inglés de Spectroscopy Ellipsometry) ha sido reportada anteriormente [11-13]. Así mismo, se han realizado estudios utilizando Elipsometría de imagen de grafeno en un sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  y de grafeno en un sustrato de Arsenuro de Galio (GaAs) cristalino con una resolución lateral de alrededor de  $1 \mu\text{m}$  [14].

Con el objeto de alcanzar mayores resoluciones ópticas, se planteó como parte del presente trabajo de tesis, el desarrollo de una técnica espectroscópica en el límite del campo cercano. En este límite es posible alcanzar resoluciones por debajo del límite de difracción de la luz. Para lograr esto se utilizó un Microscopio Óptico de Campo Cercano o NSOM (NSOM, por sus siglas en inglés de Near-Field Scanning Optical Microscopy), al cual se le acoplaron ópticamente láseres de diferentes longitudes de onda para realizar estudios espectroscópicos. La técnica óptica desarrollada puede ser aplicada a diversos sistemas bidimensionales. En particular en este trabajo se aplicó al sistema grafeno/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Se demostró que el contraste óptico y la visibilidad de las capas de grafeno exfoliadas en  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  se pueden estudiar mediante el uso de una técnica de Contraste de Reflectancia Diferencial o DRC (DRC, por sus siglas en inglés de Differential Reflectance Contrast). La señal DRC se obtiene al tomar la diferencia numérica entre la reflectividad que viene de una

región sin grafeno (sustrato) y una región que contiene una capa de grafeno. Mediante el uso del NSOM y diferentes longitudes de onda, fue posible caracterizar mediante DRC con una resolución espacial de 40 nm el grosor de las hojuelas de grafeno y obtener mapas topográficos de las mismas.

# Capítulo 2

## Microscopía Óptica de Campo Cercano (NSOM)

### 2.1 Microscopía Óptica de Campo Cercano (NSOM)

#### 2.1.1 Origen de la Microscopía Óptica de Campo Cercano (NSOM)

La microscopía de luz convencional o de Campo Lejano es por mucho una de las más antiguas formas de microscopía. Los métodos usuales para producir imágenes magnificadas de objetos microscópicos son familiares para todos y utilizan lentes, espejos u otros componentes ópticos similares. En el principio del desarrollo de estos métodos, se notó que el límite de la resolución espacial a la que se podía llegar estaba limitado por el fenómeno de difracción. En dicho contexto, Abbe [15], determinó que el límite de resolución en forma teórica, dada por la Ec. 2.1, para un lente objetivo con una apertura numérica (NA) cualquiera es aproximadamente la mitad de la longitud de onda  $\lambda$  de la luz empleada:

$$R = \frac{\lambda}{2*NA}. \quad (2.1)$$

Por lo tanto, entonces, se estableció que la resolución de una imagen conseguida con la aplicación de los dispositivos que trabajaban con microscopía de Campo Lejano de la época estaba íntimamente relacionada con la longitud de onda de la luz utilizada. Para incrementar la resolución óptica, la Ec. (2.1) sugiere que se debe utilizar una luz de longitud de onda más corta. Pero, entonces, empleando lo mencionado, se pueden presentar inconvenientes, por ejemplo, cuando se da uso a longitudes cercanas a y dentro de la región del ultravioleta (UV) (o por encima de ellas) para obtener resolución a escala nanométrica. Dichas longitudes de onda son, en ocasiones, absorbidas fuertemente por gases atmosféricos, líquidos, y de forma particular por muchos elementos y materiales con los cuales están diseñados elementos ópticos convencionales. Como resultado, se deben de emplear materiales poco usuales para elaborar elementos de laboratorio en muchos casos para evitar lo anterior, elevando los costos.

A finales de 1920, R. Fowler y L. Nordheim describieron por primera vez, lo que ellos mismos llamaron, emisión de electrones desde la parte superior de un metal, en donde las mismas partículas subatómicas rompen la barrera de potencial y dejan la superficie.

Fue para 1928, cuando E. Synge propuso teóricamente un instrumento de obtención de imágenes que capturaría imágenes por excitación y colección de difracción en el Campo Cercano con varios requisitos, algunos no posibles para la época.

A pesar de que E. Synge no comprendía del todo el significado de lo que actualmente se conoce como Microscopio de Campo Cercano o NSOM, sus planteamientos demostraron una notable previsión dentro de los métodos y aplicaciones de instrumentación de los experimentos modernos que se desarrollan dentro de dicha región.

E. Synge también describió cómo una imagen óptica se podía realizar de manera tal que la resolución espacial no fuese limitada, en gran medida, por el fenómeno de difracción. Así mismo sostuvo la idea del uso de una fuente de luz muy delgada y pequeña, formada desde una apertura cuyas dimensiones se encontrarán dentro del rango de sublongitud de onda, aproximadamente 10 nm, en una pantalla metálica conductora opaca.

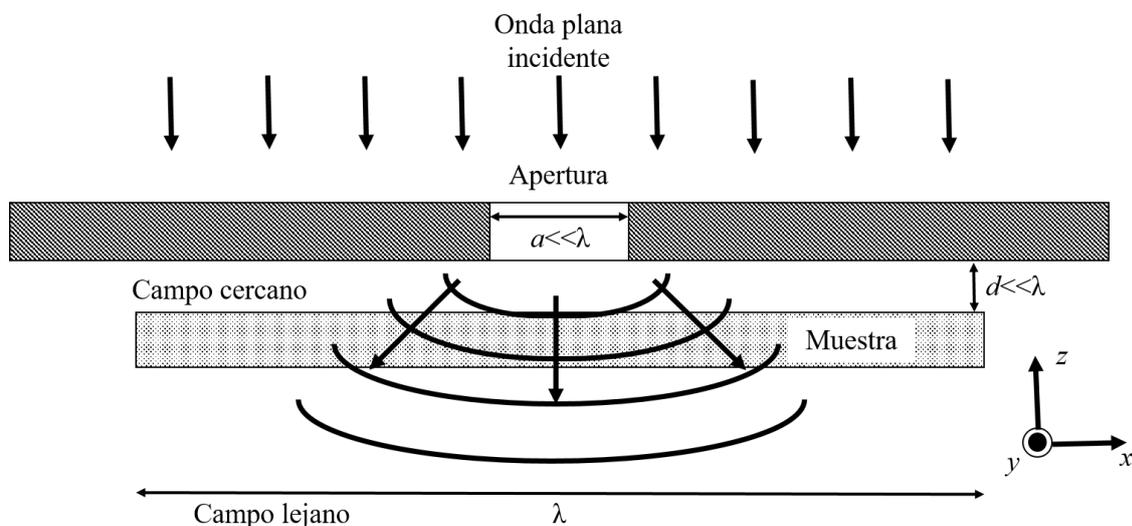
El concepto presentado por E. Synge fue independientemente redescubierto por numerosos científicos en varias ocasiones durante años subsecuentes. De nuevo, debido a las dificultades experimentales, el progreso fue lento para adquirir imágenes resueltas en sublongitud de onda. Fue hasta 1972, cuando E. Ash y G. Nichols, demostraron de forma concluyente la obtención de imágenes en una región de sublongitud de onda por primera vez, teniendo una resolución de Campo Cercano empleando un microscopio de barrido por apertura [15, 16].

## **2.2 NSOM**

Un microscopio óptico convencional utiliza componentes de campo lejano para obtener imágenes. En otras palabras, la muestra y el detector son posicionados a distancias que son mucho más grandes que la longitud de onda que es empleada para la imagen. En este modo de operación el límite de la resolución es directamente obtenido por límite de la difracción de Abbe's  $0.61\lambda/(NA)$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz y  $NA$  es la apertura numérica. Por lo tanto, la resolución de un sistema de imágenes que utiliza iluminación y colección de campo lejano es limitada por la longitud de onda de la luz. Por otro lado, NSOM se apoya

de componentes de campo cercano, los cuales bajo ciertas condiciones son capaces de superar este límite como originalmente propuso Synge [15].

En la Figura 1, la muestra es iluminada desde una pequeña apertura con dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la luz. Adicionalmente, el requerimiento es que la iluminación o la colección deben ser muy cercanas a la distancia que hay entre la apertura y la muestra,  $d \ll \lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz de iluminación. Si se cumplen las dos condiciones anteriores, la resolución estará limitada por las dimensiones de la apertura y no por la longitud de onda.



**Figura 2.1.** Formación del campo cercano en la vecindad de una apertura de diámetro  $a$  [15].

A pesar de que Synge no tenía los medios actuales para construir el microscopio, sus propuestas demostraron una notable previsión en el método instrumental y las aplicaciones de los experimentos de campo cercano modernos. Synge describió cómo se pueden realizar imágenes ópticas de forma tal que la resolución espacial no esté limitada por el fenómeno de la difracción. Él propuso el uso de una fuente de luz formada de una apertura de tamaño menor al de la longitud de onda en una pantalla metálica conductiva. Con luz incidente en la parte posterior de la apertura, los campos confinados a una sección transversal del área determinada por las dimensiones de la apertura se producen cerca de la parte frontal del agujero. El confinamiento de los campos ocurre sólo dentro de una distancia de aproximadamente un diámetro de la apertura desde el agujero y está restringida por la región que ahora conocemos como campo cercano. Sosteniendo la muestra en este régimen campo cercano, sólo la región de la muestra que se encuentra directamente debajo de la apertura es iluminada. Por lo tanto, se pueden analizar las propiedades ópticas de las regiones de muestra de tamaños menores a la longitud de onda empleada.

Como fue propuesto por Synge, las imágenes pueden ser grabadas por simples movimientos de la apertura respecto a la muestra usando un solo detector para observar la señal óptica. Las imágenes son obtenidas un elemento a la vez. La resolución espacial de tales sistemas de imágenes de campo cercano está limitada por el tamaño de la apertura y la distancia entre esta y la muestra, en lugar de por la longitud de onda empleada.

Basados en los trabajos de un largo número de investigaciones, los instrumentos modernos de NSOM ahora pueden proporcionar resoluciones espaciales de  $\approx 50$  nm usando luz en el rango visible. Se ha demostrado que la mayor resolución que se puede obtener con un sistema de apertura de NSOM es de 12 nm y con el método de NSOM sin apertura puede llegar a dar resoluciones de 1 nm [15].

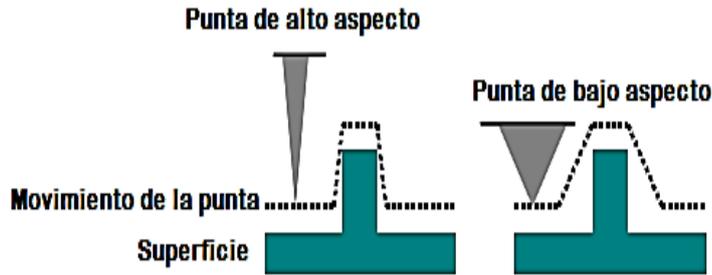
## **2.3 AFM/NSOM**

La implementación de este tipo de microscopía conjunta puede ser enfocado para estudiar una gran cantidad de muestras (plásticos, metales, vidrios, semiconductores, e inclusive las del tipo biológico como paredes celulares y bacterias).

A diferencia de la Microscopía de Efecto Túnel o STM (STM, por sus siglas en inglés de Scanning Tunneling Microscope), o del Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (SEM, por sus siglas en inglés de Scanning Electron Microscope) no se necesita una muestra conductiva. Sin embargo, hay limitaciones en lograr la adquisición de resolución a escala atómica.

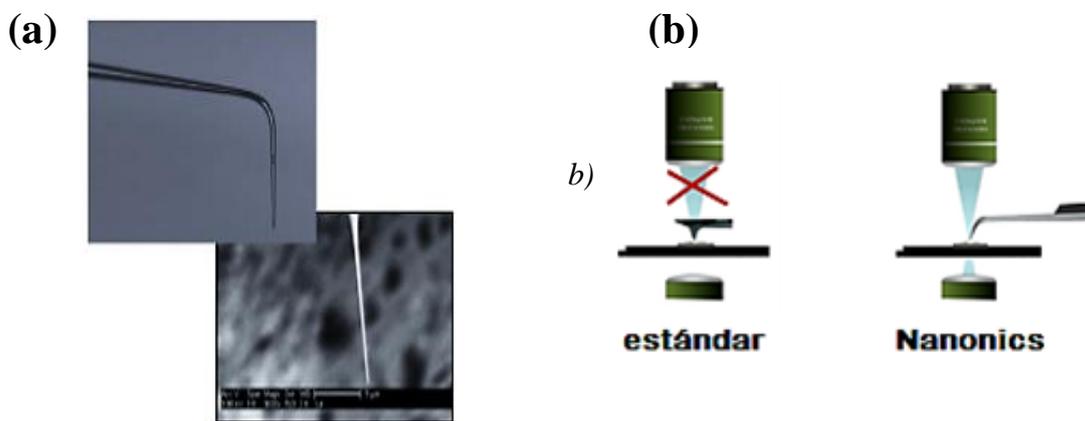
### **2.3.1 Tipo de puntas usadas para AFM/NSOM**

La punta física utilizada para la obtención de imágenes es del tipo estrechada o afilada, como consecuencia, una imagen de AFM manifiesta la topografía de la muestra al representar la interacción de la punta con la superficie de la muestra. Por lo tanto, la forma de terminación o aspecto de la punta, estrechada (alto), no estrechada (bajo) será de gran relevancia al momento de ejecutar un escaneo u obtención de imagen. Esto es denominado, teóricamente, como convolución de la punta, lo cual es ejemplificado gráficamente en la Fig. 2.2 [18].



**Figura 2.2.** Comparación de resoluciones ideales de una punta de alto aspecto contra una de bajo aspecto al moverse sobre una superficie idéntica, donde la primera da una mejor resolución y mejor representación real [18].

Las puntas que ofrece Nanonics, van dirigidas hacia ese fin, tener una razón de alto aspecto como la mostrada en la Fig. 2.3 (a), ya que, además de la razón mencionada en la Fig. 2.2, con ese tipo de puntas se puede proveer de un completo acceso óptico desde la parte superior e inferior, ver Fig. 2.3 (b), para una total integración con los microscopios ópticos de diferentes tipos y para variadas aplicaciones [17, 18].



**Figura 2.3.** (a) Puntas de alto aspecto de la empresa Nanonics. (b) Modos de NSOM/AFM. Técnica estándar (izquierda). Método mejorado por Nanonics (derecha) [18].

En lo que respecta a las puntas de alto aspecto que tienen un ángulo de apertura, o de doblez, pequeño, permiten el escaneo de estructuras estrechas y/o finas, como estructuras tipo zanja y paredes laterales, procedimiento esquematizado en los incisos (a) y (b) de la Fig. 2.4 respectivamente [18].



**Figura 2.4.** (a) Punta de alto aspecto con ángulo de inclinación realizando análisis en (a) una estructura tipo zanja y (b) una formación tipo pared lateral [18].

Nanonics da al usuario final una serie de especificaciones sobre las puntas de NSOM/AFM que provee. Dichas características contienen información de importancia en relación con actividades particulares a desarrollar para las cuales se destinarán tales componentes. En la Tabla 2.1 se muestran detalladamente las descripciones dadas por el fabricante para las puntas AFM/NSOM de forma general.

Radio de punta	Estándar: 25 nm – 100 nm Súper fina: < 5 nm
Longitud de punta	50 nm – 500 nm
Ángulo de inclinación	30° – 90°
Longitud de tuning fork	50 nm – 1000 nm
Fuerza constante (basado en retroalimentación de impacto por haz láser)	De < 1 N/m a 10 N/m
Frecuencia de resonancia (basado en retroalimentación por tuning fork)	30 KHz – 40 KHz
Revestimiento	Oro (Au), Plata (Ag), Cromo (Cr), Cobalto (Co).

**Tabla 2.1.** Características de fábrica para puntas, por la compañía Nanonics [18].

Cabe mencionar que las puntas para NSOM/AFM con las que se trabajó dentro del desarrollo experimental de la presente Tesis reúnen las particularidades de tener un radio de entre 25 nm y 100 nm, con una longitud aproximadamente en la media del rango de dimensiones típicas descritas en la Tabla 2.1, empleadas basadas en la retroalimentación tapping mode con una frecuencia de resonancia de entre 34 KHz y 38 KHz y con un revestimiento de oro y cromo.

### **2.3.2 Aislamiento de vibraciones en el sistema**

La resolución deseada en las imágenes por cualquier método derivado de SPM, de forma muy ideal, es de  $0.1 \text{ \AA}$  verticalmente y  $1.0 \text{ \AA}$  lateralmente, lo que impone el requerimiento de que el ruido de cualquier fuente sea  $< 0.01 \text{ \AA}$  en  $z$  y  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  tanto en  $x$  como en  $y$ . Las perturbaciones mecánicas son un gran componente del ruido y es un desafío notable el reducirlas a menos de una de centésima de Angstrom ( $\text{\AA}$ ) en la dirección vertical. Las vibraciones que llegan a la unión entre la muestra y la punta pueden ser originadas por la perturbación de la construcción en donde se encuentre colocado el equipo, la mesa o cámara en donde se encuentre el microscopio, así como posiblemente de los mismos componentes de este último o provocadas por corrientes de aire.

Debido a que tanto el diseño como los buenos resultados de un microscopio basados en SPM dependen de la frecuencia de amortiguamiento o de resonancia, es útil el considerar principios básicos de aislamiento de vibraciones.

El diseño óptimo de un buen sistema antivibraciones depende de las características particulares del ambiente en que se trabaje, el lugar destinado para el equipo y el tipo de escáner empleado. El sistema de aislamiento de vibraciones debe de ser propio para cada construcción y lugar donde se coloque el microscopio, así como respectivo para las condiciones en que se tenga dicho equipo, ya que se tienen distintas particularidades propias de cada localización y pueden no ser las mismas para todos, por lo tanto, los ajustes del dispositivo antivibraciones no son iguales [19].

## **2.4 Introducción a la instrumentación AFM/NSOM en equipo MultiView 2000 de Nanonics**

Para el equipo AFM/NSOM de Nanonics las puntas a base de fibra pueden ser montadas en un tuning fork para la ejecución de una gran variedad de experimentos. Para tales puntas hay dos tipos de mecanismos de retroalimentación que pueden implementarse.

- 1) Tipo tapping mode o de modo golpeteo. Que utiliza la amplitud, frecuencia o fase del tuning fork para mantener una distancia constante entre la muestra y la punta.

- 2) Tipo STM, shear-force o por fuerza de corte. Para puntas a base de fibra con un delgado recubrimiento conductor. En este caso, la corriente de tunelamiento entre la punta y la muestra es la fuente de retroalimentación para mantener una distancia constante entre la punta y la muestra.

Con la retroalimentación tapping mode, las puntas de fibra con accionamiento de tuning fork se benefician de la retroalimentación sin láser y de una constante de resorte muy rígida que evita las inestabilidades por saltos al momento del contacto presentadas en métodos convencionales. La retroalimentación tapping mode puede usarse en todo tipo de muestras, ya sean aislantes, conductoras o semiconductoras [20].

#### **2.4.1 Retroalimentación tipo STM**

En la retroalimentación STM el mecanismo de retroalimentación, para mantener la distancia entre muestra y punta constante, se basa en conservar una corriente de tunelamiento invariable entre ambos componentes. Funcionalmente, esto significa que el voltaje desde el controlador SPM se aplica a la punta. La punta y la muestra se conectan a un amplificador de señal y se mide a continuación la señal de salida de dicho dispositivo.

En los sistemas de Nanonics, el cambio a la retroalimentación STM requiere un simple cambio de un solo cable, con respecto a la configuración de sus equipos habituales. Pero se debe tener en cuenta que la retroalimentación STM sólo se puede utilizar en superficies conductoras o semiconductoras [20].

#### **2.4.2 Retroalimentación tipo tapping mode.**

Con este método se emplea un tuning fork que es colocado lateralmente. Este ejerce una fuerza normal sobre la muestra, similar a la fuerza normal de interacción punta-muestra en los métodos convencionales ópticos o en el basado en láser. La oscilación del tuning fork, cuya resonancia se encuentra típicamente entre el rango de 30 kHz – 40 kHz, es accionada y posteriormente monitoreada para detectar cambios en la frecuencia, amplitud, factor de calidad y fase. Características como la geometría, las dimensiones y los materiales con los cuales esté hecho el tuning fork regularán su constante de resorte o rigidez, teniendo típicamente constantes muy altas (implicando rigidez). Actualmente los sistemas

desarrollados por la empresa Nanonics cuentan con una constante de resorte para el tuning fork de aproximadamente 20,000 N/m. El parámetro de retroalimentación para controlar la distancia muestra-punta es la amplitud, la frecuencia y la fase, ésta última en ocasiones utilizada para un control con una mejor y mayor sensibilidad.

Este método de retroalimentación es libre del uso de un láser, lo que significa que no hay interferencia con tales dispositivos o con la señal de algún experimento óptico. También, los factores de calidad típicos de los tuning fork son muy altos, aproximadamente de 11,000, proporcionando una retroalimentación ultra-sensible para poder llevar a cabo experimentos tan finos como espectroscopia de fuerza.

Por último, los tuning forks pueden evitar discontinuidades al acercarse a la superficie, realizando la acción comúnmente llamada como el “salto al contacto” o “modo de golpeteo”, típicamente presente en la retroalimentación basada en la deflexión de haz óptico o en puntas blandas [20].

Ahora bien, como analogía para la retroalimentación del tipo tapping mode, si se piensa al tuning fork como una especie de resorte (ver Fig. 2.5), se pueden aproximar dichas fuerzas involucradas en el proceso por la Ley de Hook, descrita por la Ec. (2.2), por lo tanto, se tendría una dependencia con la constante de resorte del tuning fork y con la distancia que hay entre la punta y la superficie de la muestra.

$$F = -k * x \quad (2.2)$$

En la Ec. (2.2),  $F$  es la fuerza,  $k$  es la constante de resorte y  $x$  el cambio en la distancia del tuning fork con respecto a la muestra.



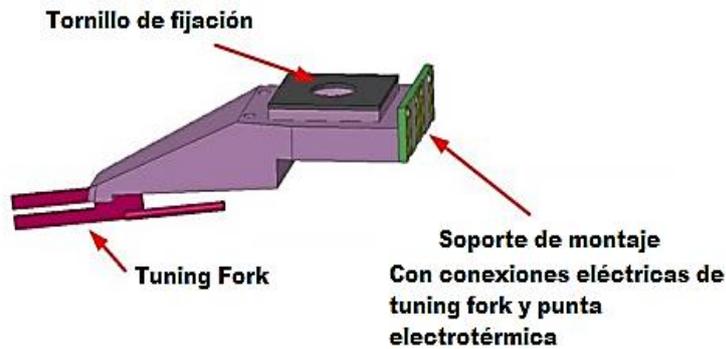
**Figura 2.5** Representación esquemática, sencilla, de aproximación del tuning fork como un resorte en modo de retroalimentación tipo tapping mode [17].

Tuning fork hechos de piezoeléctricos de cuarzo fueron introducidos primeramente dentro de SPM para usarlos en Microscopia Acústica de Campo Cercano. Después, los tuning fork fueron introducidos a NSOM para servir como dispositivos de excitación y detección no ópticos, baratos y sencillos, en funciones de control de distancia. La configuración básica del método tuning fork usado para retroalimentación tapping-mode consiste de una fibra óptica multimodo adjuntada a un “brazo” del tuning fork de cristal de cuarzo, el cual es oscilado a la frecuencia de resonancia del tuning fork.

La frecuencia de resonancia más común para un tuning fork con este método es de los 30 KHz a los 35 KHz. La fibra óptica multimodo, dirigida hacia la punta de NSOM, está físicamente acoplada al tuning fork, que a su vez puede ser accionada internamente es decir eléctricamente o externamente por un piezoeléctrico al cual el fork está fuertemente adjuntado. El modo de oscilación del tuning fork depende del medio de excitación. Si el fork es accionado eléctricamente, los brazos vibran en direcciones opuestas, mientras que la excitación mecánica externa produce una oscilación en la cual ambos brazos del tuning fork se mueven en la misma dirección.

El potencial eléctrico es adquirido desde los electrodos sobre el fork para producir una señal del orden de unas pocas decenas de milivolts. La señal se alimenta a continuación en un lock-in y se hace referencia a la señal de accionamiento del tuning fork. La salida del amplificador lock-in (amplitud, fase o una combinación de ambas, tales como señales  $x$  o  $y$ ) se compara entonces con una señal de referencia especificada por el usuario en el ciclo de control para mantener la punta en retroalimentación sobre la muestra.

Como tal, la retroalimentación de tapping mode, es el método más utilizado para el control de distancia punta-muestra, además es el utilizado por el equipo de Nanonics que se empleó. Los tuning fork son elementos que se expanden o contraen en presencia de un gradiente de voltaje y es por ello que la posición de la punta puede modificarse, con una muy alta exactitud, según se requiera en el transcurrir y ejecución de un barrido para la obtención de imágenes de AFM/NSOM, ver Fig. 2.6.



**Figura 2.6.** Montura de punta del equipo y tuning fork del MultiView 2000 [21].

La punta más comúnmente usada para los métodos en tapping mode es una de fibra óptica convencional que tiene una curva próxima a  $90^\circ$  cerca de la apertura de la punta. En la Fig. 2.7 se ilustra una representación de una punta NSOM de fibra óptica doblada. La resolución de la imagen de campo cercano en tapping mode es definida no sólo por el radio de la punta, sino también por la amplitud de la oscilación que se produce perpendicular a la superficie de la muestra. Esto se debe a la aguda sensibilidad de la señal óptica a la separación punta-muestra. Con el fin de mantener una alta resolución en el Campo Cercano, es necesario mantener una pequeña amplitud de oscilación con respecto a la apertura de la punta o una compensación para oscilaciones mayores.

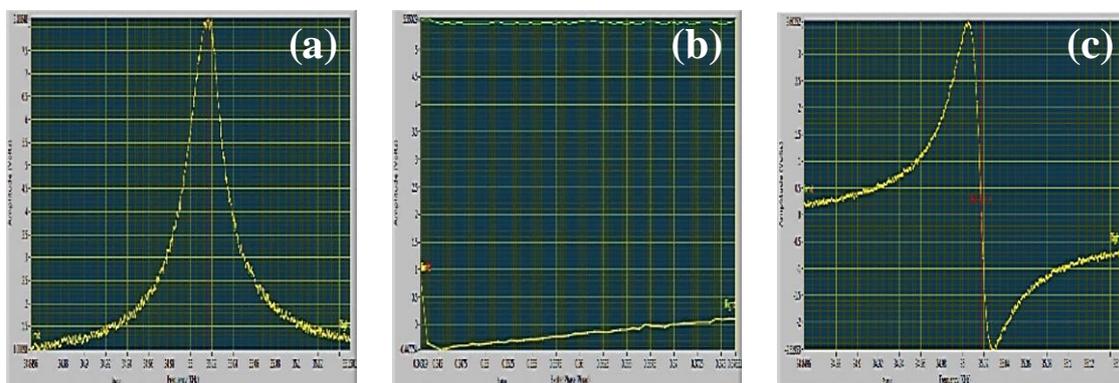


**Figura 2.7.** Punta de fibra óptica utilizada en el sistema MultiView 2000 que tiene una curva próxima a  $90^\circ$  cerca de la apertura de la [18].

Un ejemplo de curva de resonancia producida por un tuning fork de 34.96 KHz con una fibra de NSOM unida se ilustra en las figuras 3.3 a), b) y c). La respuesta del fork fue medida, inicialmente, por un barrido de frecuencias desde 31 KHz a 37 KHz, para después

reducir dicho intervalo, donde simultáneamente se mide la amplitud y la fase de la señal, Fig. 3.2 (a), (b) y (c) respectivamente.

Un mecanismo que ha demostrado que mejora la resolución es el sincronizar la señal NSOM recogida con el ciclo de oscilación de la punta. La modulación de la luz acoplada en la punta y el ajuste de la fase de tal manera que la muestra sólo sea iluminada cuando la punta está en su sitio de aproximación más cercano, permiten mantener imágenes de alta resolución a amplitudes de oscilación de la punta bastante grandes.



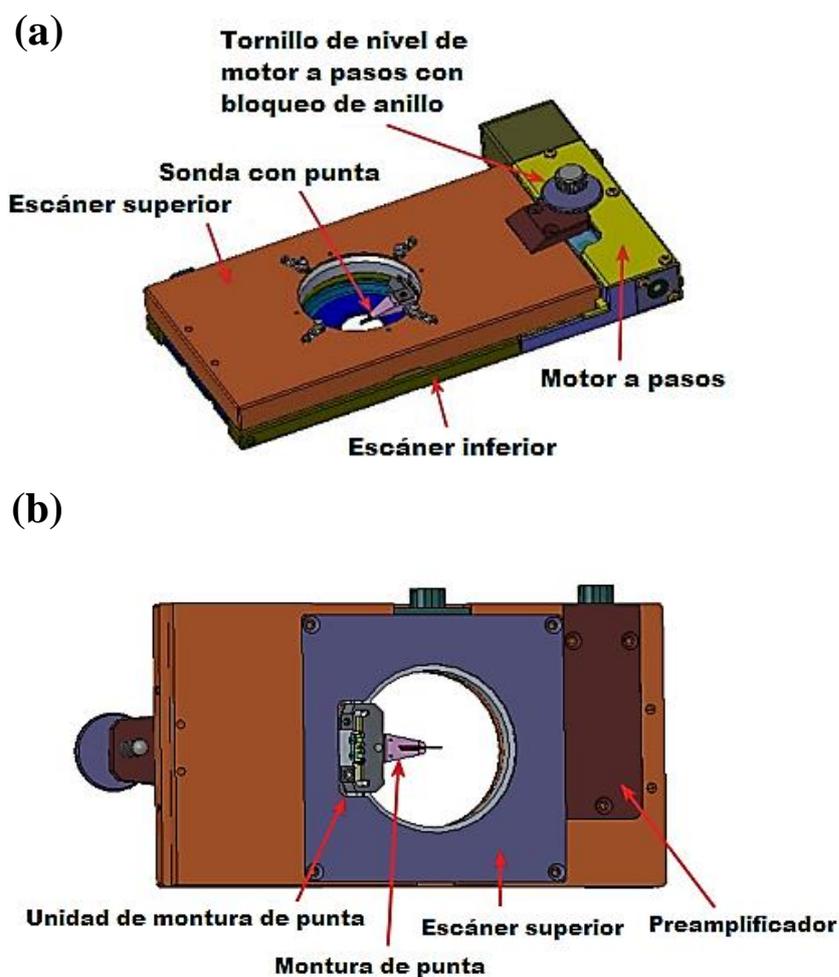
**Figura 2.8.** Curvas de resonancia producidas por una punta de NSOM de modo Colección. (a) Curva generada para magnitud de la amplitud de resonancia. (b) Curva de fase creada por un proceso automático realizado por el sistema que controla al microscopio. (c) Curva generada para magnitud de la fase de resonancia.

### 2.4.3 Escaneos X-Y-Z

En el núcleo de todas las técnicas de microscopía está el sistema de escaneo. Su diseño y funcionamiento son los principales determinantes de la resolución alcanzable al momento de escanear. El escáner debe de tener bajo ruido (bajas fluctuaciones en su posición) y capacidad de posicionarse con precisión (normalmente con un error menor a 1 nm).

La precisión requerida en la colocación espacial de la punta usualmente necesita que el instrumento entero descansa sobre una mesa anti-vibraciones, o que sea suspendida por otros métodos, para eliminar las vibraciones mecánicas transferidas desde la construcción donde se ubique el instrumento hacia el mismo.

Electrónica de bajo ruido y amplificadores de alto voltaje que tienen un amplio rango dinámico son necesarios para manejar los elementos piezoeléctricos de los sistemas posicionadores de la punta y la muestra. Los piezoeléctricos comúnmente demandan fuentes de voltaje que provean 0 V a 150 V o de  $-150$  V a 150 V para un rango completo de desplazamiento suficiente en micrómetros en el caso del sistema MultiView 2000 el rango de escaneo para el cabezal superior e inferior es de  $80\ \mu\text{m}$  en  $x$  por  $80\ \mu\text{m}$  en  $y$ , ver Figura Es necesario el mantener la punta en una constante retroalimentación sobre la superficie de la muestra para mantener un control preciso de la misma punta ya que debe de mantenerse dentro del estrecho régimen del campo cercano, pero evitando el contacto con la superficie. Otro beneficio de operar el sistema de escaneo por punta con un control de retroalimentación es el de obtener niveles de señales ópticas precisas, eliminando las variaciones “dramáticas” causadas por la dependencia exponencial de esas señales con la separación punta-muestra.



**Figura 2.9.** Partes conformantes del cabezal MultiView 20.00 (a) Vista caballera del escáner superior e inferior. (b) Vista superior del escáner mostrando el tuning fork y la unidad de montura de la punta NSOM para los escaneos X-Y-Z [21].

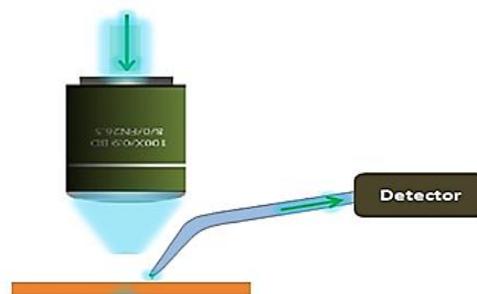
## 2.4.4 Configuración de los modos de operación NSOM MV 2000

En la actualidad, en los equipos NSOM comerciales se puede acceder a una gran variedad de modos de operación de NSOM, dependiendo de las necesidades, condiciones y/o características de la muestra.

El equipo NSOM Multiview 2000, puede operar en dos modos, en modo Colección y en modo Reflexión.

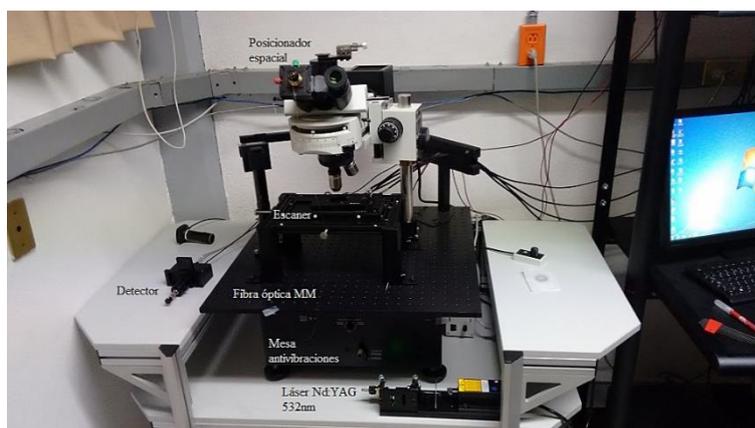
### 2.4.4.1 NSOM en modo de Colección

En el modo NSOM colección se recoge luz en la proximidad de la superficie a través de una pequeña apertura en la sección final de la punta. Los escáneres diseñados especialmente pueden hacer que la punta escanee la superficie mientras la fuente de excitación es estacionaria y localizada en la misma estructura que la superficie. Las imágenes AFM y NSOM son simultáneamente adquiridas con la misma punta para obtener datos topográficos y NSOM completamente correlacionados sin necesidad de cambiar de punta. La Fig. 2.10 muestra un esquema sencillo sobre cómo es el arreglo para NSOM en modo Colección.



**Figura 2.10.** Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo Colección [22].

La Fig. 2.11 muestra la configuración de NSOM en modo Colección implementada físicamente dentro del laboratorio.



**Figura 2.11.** Configuración de NSOM en modo Colección dentro del laboratorio.

#### 2.4.4.2 NSOM en modo de Reflexión

Este modo de Microscopia de Campo Cercano ofrece la posibilidad de obtener imágenes de alta resolución a partir de muestras opacas. Para realizar NSOM de modo Reflexión se necesita una clara separación entre la trayectoria de excitación y la trayectoria de recolección. Las puntas NSOM sobre tuning fork que provee la empresa Nanonics, proporcionan fácilmente tal separación y permiten la visualización en modo Reflexión de forma sencilla. El modo de Reflexión en NSOM es ideal para la obtención de las propiedades ópticas de los límites de grano en grafeno y otros materiales 2D.

La Fig. 2.12 muestra un esquema sencillo sobre cómo es que se tiene el arreglo para NSOM en modo Reflexión.



**Figura 2.12.** Esquema ilustrativo de la configuración en la sección punta-muestra-objetivo para NSOM en modo Reflexión [23].

La Fig. 2.13 muestra la configuración de NSOM en modo Reflexión implementada físicamente dentro del laboratorio.

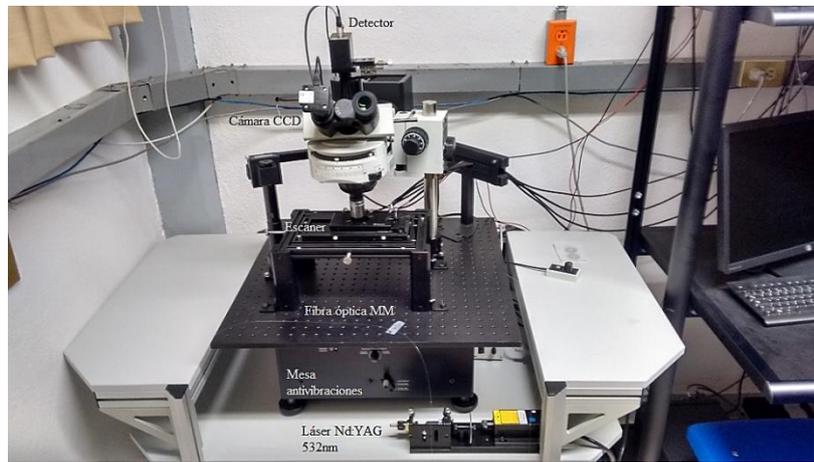


Figura 2.13. Configuración de NSOM en modo Reflexión dentro del laboratorio.

### 2.4.4.3 Software de control del NSOM MV 2000

El programa *Nanonics Imaging's Nano Work Shop SPM Controller*© (NWS11, por su nombre y siglas en inglés) fue desarrollado en lenguaje LabVIEW© por la empresa Nanonics. Iniciando el programa se comunican con una computadora dedicada, ver Fig. 2.14.

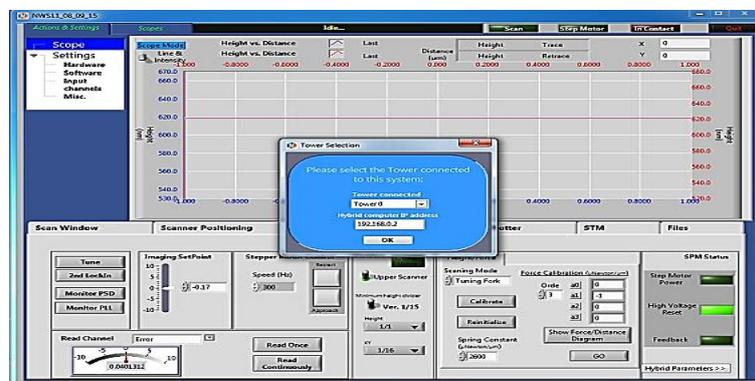


Figura 2.14. Panel frontal de programa NWS11 con ventana de selección de dirección IP para comunicación con dispositivo.

El programa puede ser utilizado correcta y completamente para ejecutar el proceso de escaneo de muestras. La Fig. 2.13 contiene un indicador en tonalidad verde, que señala el buen funcionamiento y conexión con la computadora dedicada, en la parte inferior derecha. El panel frontal del NWS11 se compone de seis pestañas conteniendo una variedad de opciones para adecuar las mediciones a los requerimientos del usuario.

Una de las pestañas con parámetros importantes se muestra en la Fig. 2.15 (a), permite el control de la punta además de verificar su comportamiento y movimientos a lo largo de toda la medición. Ésta tiene las funciones de ejecutar la “entonación” de la punta para asegurar así un modo de retroalimentación de fase, cotejar la magnitud del *Error*, dependiente del parámetro *Setpoint*, al cual estará sujeto el movimiento de la punta en  $-z$  al momento de acercarse a la muestra; manejar las direcciones de movimiento del motor a pasos ( $+z$  o  $-z$ ) así como de su velocidad; la elección del modo escaneo. Dentro de la segunda pestaña, Fig. 2.15 (b), se lleva a cabo la configuración del tamaño de ventana con el cual se hará el escaneo, es decir, que medidas tendrá las imágenes resultantes en los ejes  $x$  y  $y$ ; el escogimiento de la dirección en la cual se moverá la punta durante el proceso,  $x$  o  $y$ , lo que implica el cambio de la *Fórmula* con la que se trabaja internamente al momento de elaborar el procedimiento por completo; o la modificación de la magnitud de la amplificación de la señal TTL, que vendrá de la señal colectada en los métodos de NSOM, debiendo ser de igual valor al elegido en el contador. Con la tercera pestaña, Fig. 2.15 (c), es posible el manipular los archivos generados NSOM/AFM después de los escaneos, aquí se presenta la posibilidad de nombrar al archivo creado y establecer un directorio para su almacenamiento; además se puede hacer una conversión del formato del archivo NAN, que es como se originan inicialmente, a STP para tratar las imágenes en algún software como Gwyddion o WSxM.

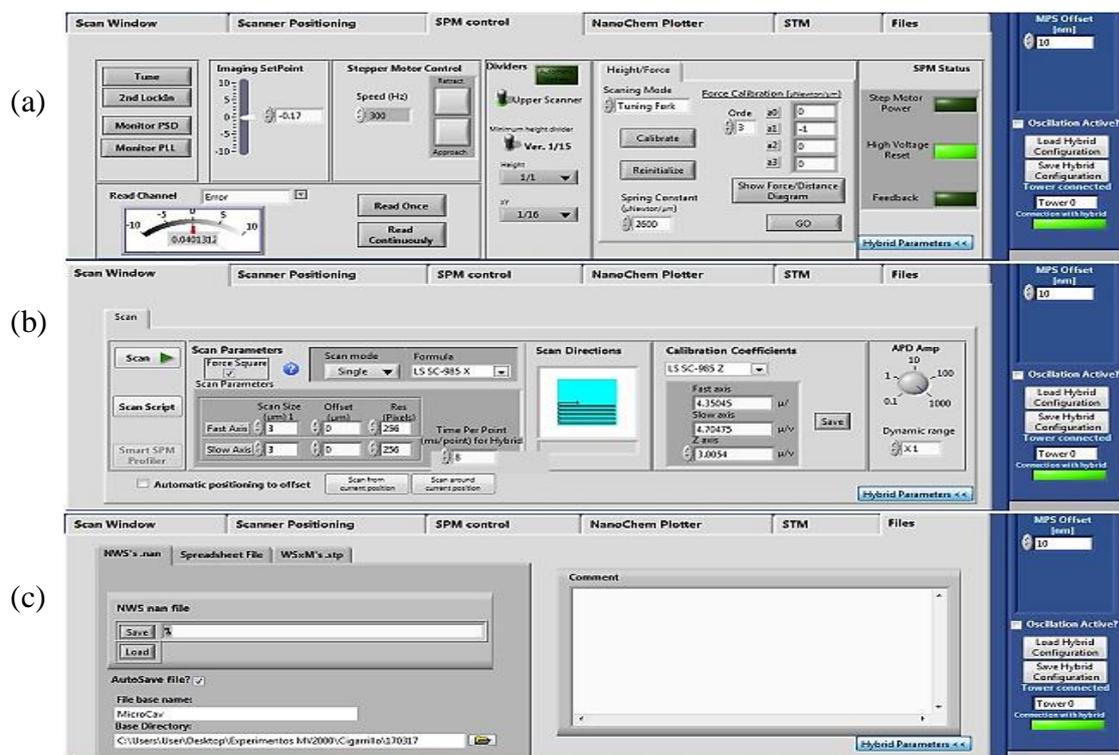
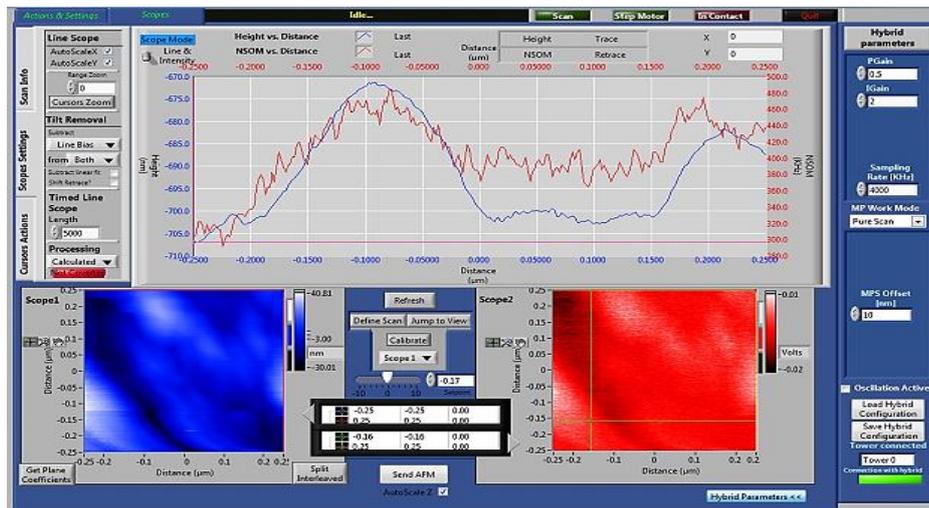


Figura 2.15. Secciones aplicadas para la elaboración de escaneos de muestras.

La Fig. 2.16 muestra un escaneo de una muestra de Vanadio, donde se pueden observar dos perfiles, lecturas generadas automáticamente a lo largo de todo el proceso; el azul es el propio de AFM, mientras que el rojo es el correspondiente de NSOM. Las imágenes obtenidas también siguen el mismo código de color que los perfiles, siendo la del lado inferior izquierdo AFM y la del lado inferior derecho NSOM.

Se debe agregar que al momento de llevar a cabo las mediciones, el movimiento de la punta en  $x$  o  $y$ , dependiendo de la configuración que se la haya dado, se hará en dos direcciones, dicho de otra manera, si se mueve en  $x$  entonces la punta recorrerá la muestra en  $+x$ , “de ida”, y en  $-x$ , “de regreso”, siendo de igual forma con una dirección en el eje  $y$ .



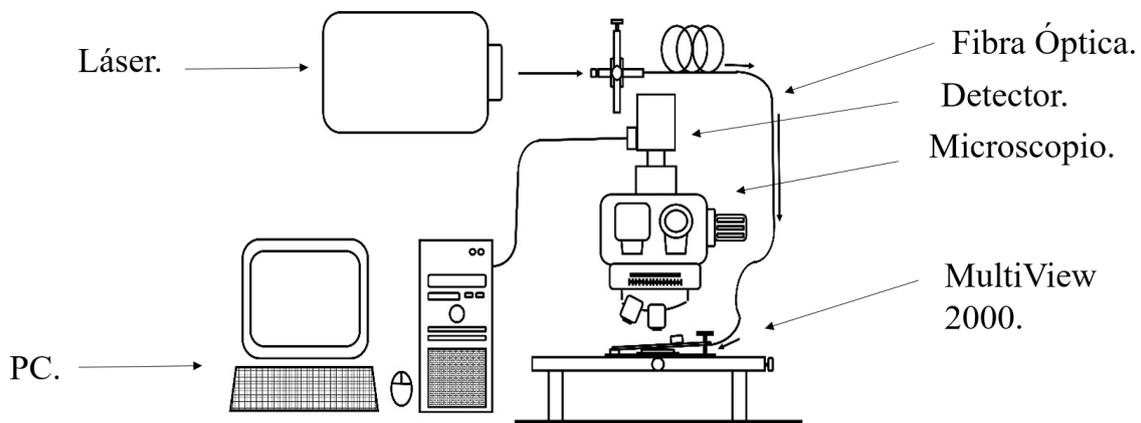
**Figura 2.16.** Vista típica de un escaneo en el software NSW11. En azul se muestra la topografía de la muestra y en rojo la imagen de NSOM [24].

# Capítulo 3

## Sistema Espectroscópico NSOM y la técnica de Reflectancia Diferencial de Contraste (DRC)

### 3.1 Sistema espectroscópico de NSOM

Para llevar a cabo este proyecto fue necesario desarrollar un sistema de NSOM capaz de trabajar con diversas longitudes de onda (Figura 3.1). En dicho arreglo óptico se acopla uno de los láseres empleados a una fibra óptica para de esta manera llevar la radiación al escáner MultiView 2000. Acto seguido, el fenómeno de campo cercano es registrado a través del objetivo de 50x que forma parte del microscopio. Para después llevar la información al detector óptico.

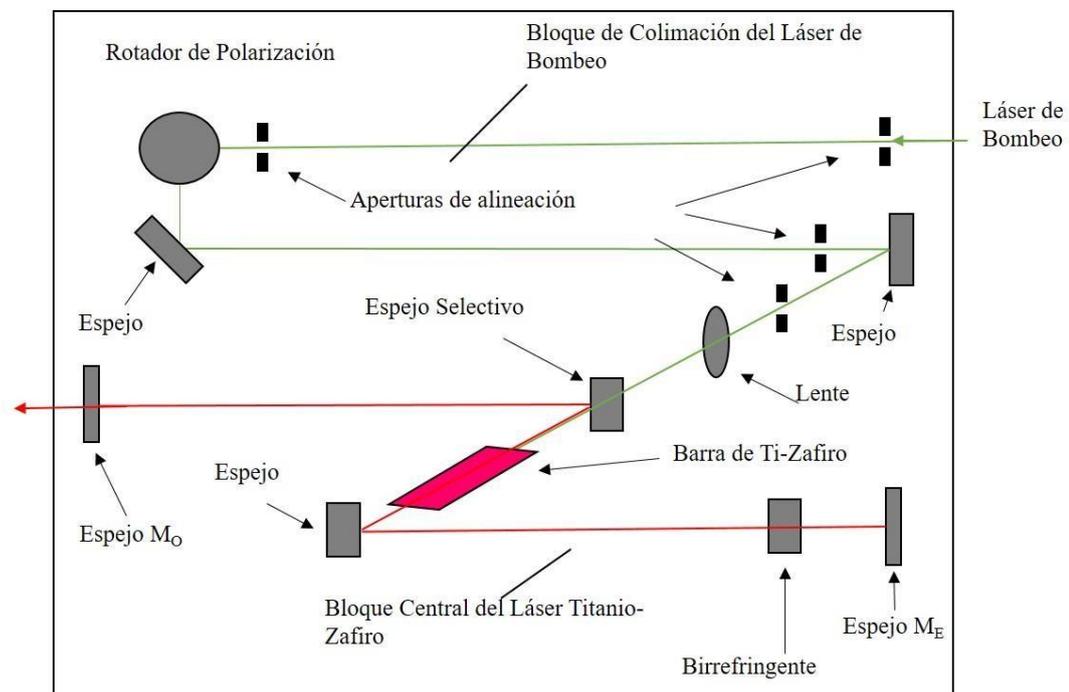


**Figura 3.1.** Sistema de NSOM espectroscópico capaz de trabajar con  $\lambda = 405, 454, 485, 514, 532, 632$  y  $670$  nm.

#### 3.1.1. Láser de Titanio: Zafiro

Además de los ya mencionados, se trabajó un láser sintonizable de Titanio-Zafiro Fig. 3.2, con el cual es posible tener longitudes de onda en el espectro infrarrojo cercano. Este láser usa como fuente de bombeo un láser que emite  $532$  nm de longitud de onda, polarización vertical respecto al plano de incidencia y emite hasta  $8$  watts de potencia, la cual se regula a través de un software. El camino que recorre la luz comienza con la apertura de

alineación, que es un orificio que funciona como ayuda para alinear desde la entrada el láser de bombeo. Después de ello, la luz viaja hasta un rotador de polarización para luego dirigirse a un par de espejos que llevan la luz a una lente para enfocar el haz sobre un espejo selectivo. En adelante la luz entra en la cavidad del láser que la conforman el espejo MO y ME. El primero es un espejo semitransparente que refleja parte de la radiación de vuelta a la cavidad y permite que pase el resto de la luz a la salida del láser. En tanto, el espejo ME funciona como el responsable de que la barra de Titanio-Zafiro se esté retroalimentando.



**Figura 3.2.** Esquema interno del láser entonable de Titanio: Zafiro en el rango de 650 nm a 1100 nm.

### 3.1.2 Láseres semiconductores

Para contar con variedad de longitudes de onda en el espectro visible se hizo uso de cuatro diferentes láseres, con los cuales se obtienen siete longitudes de onda diferentes en un rango que va de los 405 a los 670 nm. En primer lugar, tenemos la montura de diodos modelo TCLDM9 de la marca THORLABS, utilizada para obtener las longitudes de onda de los extremos, es decir, 405 y 670 nm. Para ello se hizo uso de dos diodos emisores, el modelo DL5146-101S (405 nm) y HL6756MG (670 nm). En el caso del diodo correspondiente a la emisión de 405 nm, es capaz de emitir hasta 40 mW de potencia con un límite de corriente de 35 mA. Por otro lado, en el caso del emisor de 670 nm su potencia

máxima de salida es de 15 mW, mientras que el corriente límite con la cual trabaja es de 35mA. En el caso de esta montura es posible modificar la temperatura de esta con la finalidad de correr unos cuantos nanómetros el pico de emisión de los diodos, más para los fines de este proyecto no fue necesario.

Otra de las longitudes de onda con las que se cuenta es 532 nm, cuyo láser es un diodo emisor que cuenta con un fuente de alimentación. Es posible regular la potencia de salida, teniendo como máximo 20 mW y un diámetro de haz de 0.858 mm. Este láser tiene la característica de ser un elemento de serie del Sistema Mutiview 2000, debido a que el detector óptico del dicho sistema favorece a esta longitud de onda sobre las demás.

### **3.2 La técnica de Reflectancia Diferencial de Contraste**

La técnica de Reflectancia Diferencial de Contraste (DRC) es una técnica que permite medir la diferencia de contraste óptico entre dos regiones de una muestra bajo estudio. A niveles microscópicos (tamaño de “spot” de luz de 1 micrómetro de diámetro o mayor) esta técnica ha sido aplicada con éxito en la caracterización estructural de hojuelas de NbSe<sub>2</sub> exfoliadas sobre sustratos de Cuarzo [25], en la caracterización estructural de hojuelas de grafeno exfoliadas sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> [26] entre otros. La gran sensibilidad de las técnicas ópticas para determinar espesores de capas de hasta algunos átomos las convierte en técnicas muy interesantes para la caracterización estructural de materiales bidimensionales. Motivados por lo anterior, se planteó en el presente trabajo la extensión de la técnica DRC a niveles submicrométricos. Para lograr este objetivo se utilizó la técnica de campo cercano por medio del microscopio NSOM descrito en la sección anterior. Debido a que la longitud de onda utilizada para excitar la muestra bajo estudio es fundamental para entonar su respuesta óptica, se adaptaron diversos láseres al microscopio de NSOM para poder obtener una respuesta espectroscópica. Como se verá más adelante, esto es fundamental para lograr imágenes de gran contraste.

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

### 4.1 Hojuelas de Grafeno sintetizadas por la técnica de exfoliación

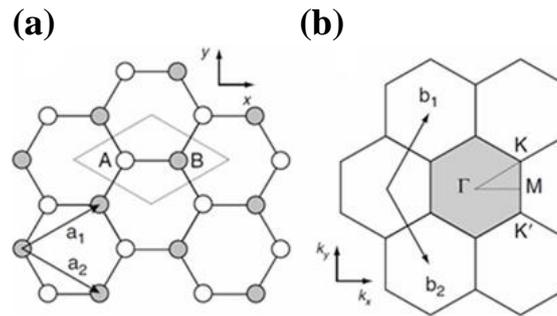
El grafeno, catalogado como material de dos dimensiones (2D), se ha convertido en un material muy reconocido e interesante, donde muchos científicos e investigadores han apostado e invertido mucho tiempo para saber más de él. Lo que han llegado a demostrar algunos de estos amantes de la duda y el conocimiento, es que el grafeno cuenta estupendas propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, térmicas, entre algunas otras, que pueden ser aplicadas a diversas áreas.

En este capítulo entraremos un poco más a detalle sobre dichas propiedades y características que hacen del grafeno un material muy prometedor, de igual forma se hablará de algunas maneras, procesos y técnicas de crecimiento con las cuales se puede lograr la obtención de grafeno

#### 4.1.1 Estructura cristalina del grafeno

El grafeno se ha considerado como un material más de los muchos hoy en día conocidos como materiales bidimensionales o 2D; algunos otros ejemplos de materiales conocidos dentro de esta categoría son: BN, NbSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>.

La estructura de bandas de grafito (tratado como capas de grafeno), fue correctamente predicha en primera estancia por Wallace en el año de 1947, el diseño fue basado en el enrejado de un panal de abeja ver Fig. 4.1 en una demostración de lo que podría ser calculado en el campo de la teoría de la física del estado sólido. Para su trabajo, él se basó en la aproximación de la teoría de uniones de lazo fuerte.



**Figura 4.1.** (a) Representación convencional de la estructura cristalina de grafeno. La celda unitaria es un rombo, que se muestra con línea atenuada. Todo el cristal puede ser generado por la traslación repetida de los vectores unitarios etiquetados como  $a_1$  y  $a_2$ . (b) Descripción convencional de la primera zona de Brillouin para el grafeno, que se muestra sombreado.

### 4.1.2 Resumen de las propiedades fundamentales del grafeno

Dentro de las propiedades fundamentales del grafeno que se conocen hoy en día, es que cuenta con una estupenda conductividad térmica, y excelentes propiedades mecánicas eléctricas, e incluso interesantes propiedades ópticas determinadas por ciertas características intrínsecas del grafeno. Una de las mejores opciones para poder conocer estas propiedades en el grafeno es mediante la espectroscopía Raman. Se menciona incluso que existen propiedades anómalas en el grafeno tales como: la fusión del grafeno a altas temperaturas o el efecto Hall cuántico, por mencionar algunos, incluso se ha visto que el grafeno tiene propiedades de reconstrucción al adquirir átomos de carbón de la atmosfera o la transformación de defectos en grafeno mediante irradiación de electrones. En la figura 4.2 se resumen algunas características y propiedades anteriormente mencionadas que son de suma importancia y de recién descubrimiento respecto del grafeno .

El grafeno es una capa de carbono en una red cristalina de formas hexagonales.

Es una finísima capa bidimensional. Su espesor es de un átomo (0,1 nm).

**CARACTERÍSTICAS:**

- Estupendo conductor de electricidad y calor
- Resistencia y dureza (superior al acero)
- Flexibilidad mecánica
  - Silicio: 1%
  - Grafeno: 10%

**Transparencia:** 97,3%

**ALGUNAS APLICACIONES:**

- Pantallas táctiles flexibles
- Reemplazo del silicio. Los procesadores serían **10 veces** más veloces, más ligeros y eficientes.
- Aviones y naves espaciales más ligeros y resistentes

**Figura 4.2.** Ilustración que resume algunas de las características, propiedades y aplicaciones más comunes del grafeno [27].

### **4.1.3 Síntesis de las películas de grafeno**

La búsqueda de la obtención y la síntesis de películas de grafeno se ha convertido en un tema muy popular después de que en el año 2010 Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuviesen el premio Nobel por sus trabajos pioneros en el desarrollo del grafeno, en especial la obtención del mismo mediante una técnica llamada “exfoliación”, técnica que consiste en adherir un pedazo de cinta especial sobre la fuente de grafeno casi siempre grafito y retirarla. Una pequeña y fina capa de carbón queda adherida en la cinta, logrando obtener así lo que se conoce hoy en día como grafeno. Muchos consideran esta técnica como una de las mejores en cuanto a la obtención de grafeno de alta calidad, al ser obtenido a temperatura de 300 K, además de ser una técnica económica y por mantener muchas de sus propiedades intrínsecas.

Las muestras estudiadas en esta tesis son fabricadas por la técnica escisión micro-mecánica de grafito o la técnica denominada exfoliación mecánica.

## **4.2 Resultados experimentales y discusión**

La intensidad de la señal DRC en un sistema de grafeno/ SiO<sub>2</sub>/Si depende en gran medida del grosor de la capa de SiO<sub>2</sub> y de la longitud de onda utilizada. La determinación del espesor de SiO<sub>2</sub> es fundamental en nuestro enfoque. Teniendo en cuenta este hecho, primero hemos realizado experimentos de Elipsometría Espectroscópica o SE (SE, por sus siglas en inglés de Spectroscopic Ellipsometry) en la muestra de grafeno/SiO<sub>2</sub>/Si y mediante el uso de un modelo de reflexión múltiple se ha determinado el grosor de la capa de SiO<sub>2</sub>. Con los parámetros obtenidos por este modelo, se determina la longitud de onda del máximo contraste. Después de eso, al utilizar esta longitud de onda (o una longitud de onda próxima a este máximo,  $\lambda = 632$  nm en nuestro caso), las mediciones de NSOM se realizan en la misma muestra caracterizada por SE.

Los experimentos de SE se utilizan para caracterizar los espesores promedio de las capas de grafeno y SiO<sub>2</sub> en la región del tamaño del punto de la luz utilizada en la configuración

de SE (tamaño típico de 10 nm<sup>2</sup>). Los experimentos NSOM se obtienen en la región dentro de este lugar. La caracterización SE es necesaria para cuantificar el espesor de las capas de grafeno en los experimentos NSOM y así obtener mapas topográficos de espesor del grafeno.

Para modelar los experimentos de SE, consideramos las componentes de polarización  $s$  y  $p$  de las reflectividades complejas del sistema grafeno/SiO<sub>2</sub>/Si dadas por:

$$r^{p,s} = \frac{r_{01}^{p,s} + r_{12}^{p,s} e^{-2i\delta_1} + r_{23}^{p,s} e^{-2i(\delta_1 + \delta_2)} + r_{01}^{p,s} r_{12}^{p,s} r_{23}^{p,s} e^{-2i\delta_2}}{1 + r_{01}^{p,s} r_{12}^{p,s} e^{-2i\delta_1} + r_{01}^{p,s} r_{23}^{p,s} e^{-2i(\delta_1 + \delta_2)} + r_{12}^{p,s} r_{23}^{p,s} e^{-2i\delta_2}} \quad (4.1)$$

En donde:

$$\begin{aligned} r_{ij}^p &= (n_i \cos \theta_j - n_j \cos \theta_i) / (n_i \cos \theta_j + n_j \cos \theta_i), \\ r_{ij}^s &= (n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j) / (n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j) \end{aligned} \quad (4.2)$$

son las reflexiones entre los medios  $i$  y  $j$  a un ángulo de incidencia  $\theta_i$  y a un ángulo de refracción  $\theta_j$ . El factor de fase  $\delta_i$  para el medio  $i$  está dado por  $\delta_i = 2\pi n_i d_i / \lambda$ .

La razón  $\sigma$  de las reflectividades complejas determinada experimentalmente por SE está dada por

$$\sigma = \frac{r^p}{r^s} = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (4.3)$$

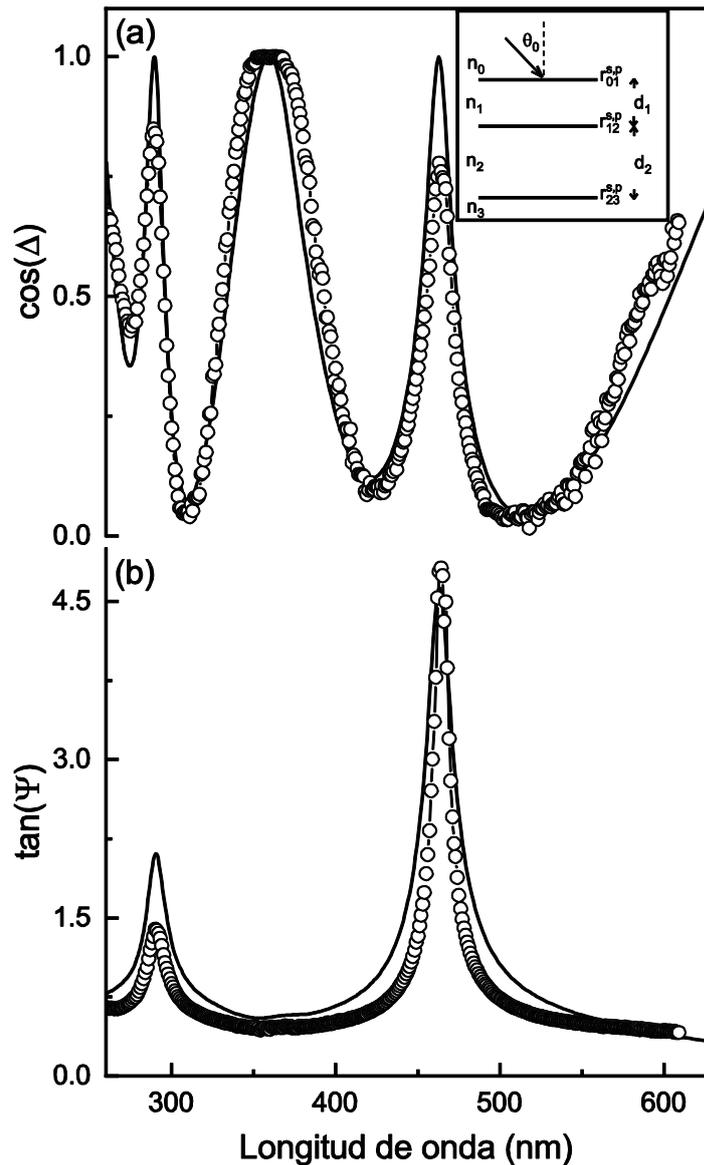
La Figura 4.3 muestra los parámetros  $\cos \Delta$  y  $\tan \psi$  medidos por SE en el rango de longitudes de onda de 260 nm a 630 nm con un tamaño de punto de 10 nm<sup>2</sup>. El recuadro en la figura muestra la geometría de la estructura donde  $d_1$  y  $d_2$  corresponden al grosor de las capas de grafeno y SiO<sub>2</sub>, respectivamente. Los espectros comprenden oscilaciones de Fabri-Perot inducidas por las múltiples reflexiones en la capa de SiO<sub>2</sub>. La periodicidad de las oscilaciones depende mayormente del espesor  $d_2$ .

Las líneas continuas en la Fig. 4.3 son los ajustes obtenidos al utilizar las ecuaciones (4.1-4.3) para un ángulo de incidencia  $\theta_0 = 67^\circ$  y el índice de refracción reportados en la literatura del grafeno [13], del  $\text{SiO}_2$  [15], y Si [16] y tomando los espesores  $d_1$  y  $d_2$  como parámetros de ajuste. Los mejores ajustes se obtienen para los valores de  $d_1 = 0.8 \pm 0.4$  nm y  $d_2 = 304 \pm 1$  nm. Como se puede ver, con estos parámetros, el modelo ofrece una descripción detallada de los experimentos y se usará para describir cuantitativamente las imágenes de microscopio de campo cercano. Nótese que el valor estimado de  $d_1$  corresponde al promedio de las capas de grafeno presentes en el área escaneada por el punto de luz en el sistema de SE.

Usando el modelo y los parámetros obtenidos del ajuste de la Fig. 4.3 podemos calcular los espectros de DRC los cuales se definen como:

$$DRC = \frac{|r_{lay}|^2 - |r_{sub}|^2}{|r_{sub}|^2}, \quad (4.4)$$

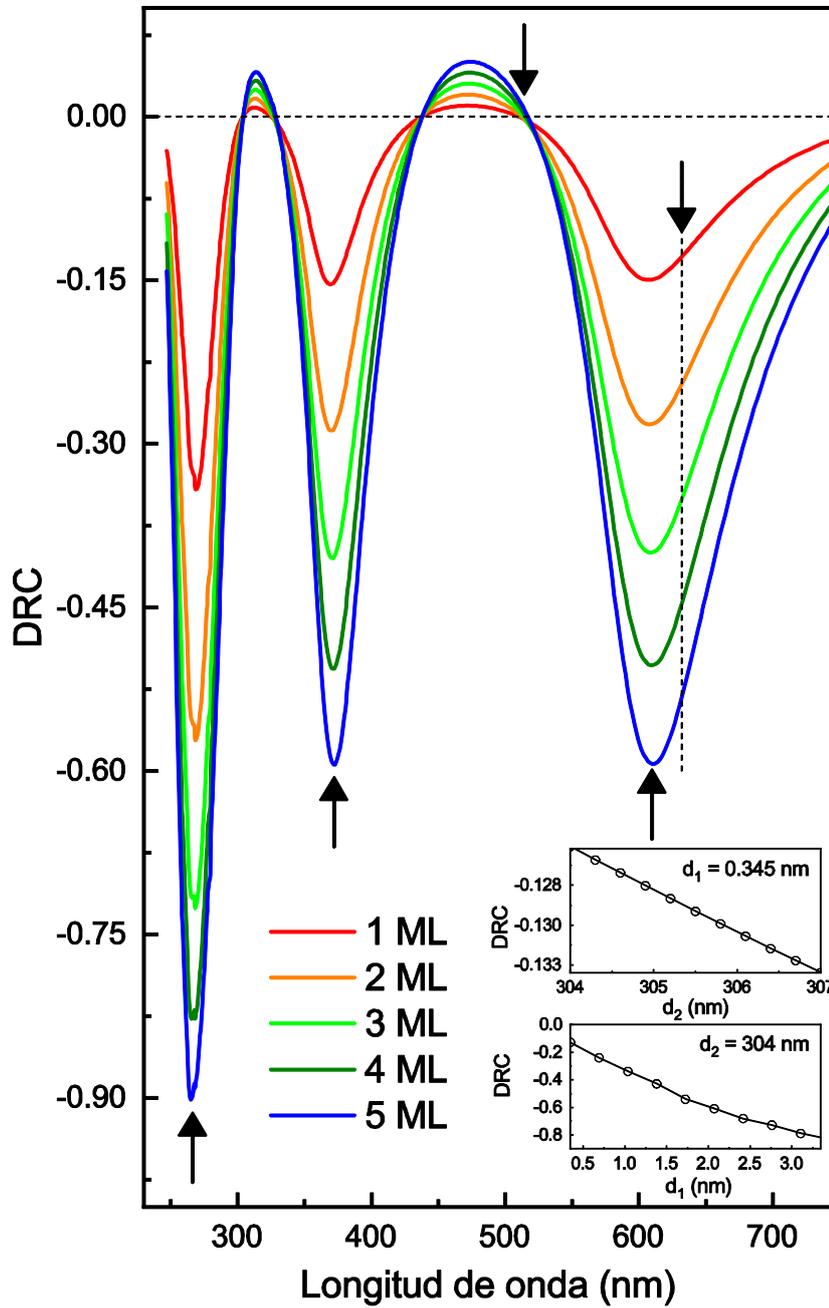
en donde  $r_{lay}$  y  $r_{sub}$  corresponden a las reflectividades de las regiones que contienen y que no contienen grafeno respectivamente. Considerando la configuración del sistema NSOM en donde la incidencia de la luz es normal,  $r_{lay}$  y  $r_{sub}$  se calcularon para un ángulo de incidencia de  $\theta_0 = 0^\circ$ . El valor de  $d_2 = 304$  nm se utilizó para la capa de  $\text{SiO}_2$ . Se utilizó un espesor de  $d_1 = 0.34$  nm para un grafeno de una sola capa [5,10].



**Figura 4.3.** Parámetros SE para la muestra de grafeno/ SiO<sub>2</sub> /Si estudiados en el presente trabajo. La estructura se muestra en el recuadro. Los círculos abiertos en (a) y (b) son los valores experimentales obtenidos para  $\cos \Delta$  y  $\tan \psi$  respectivamente. Las líneas continuas son los ajustes calculados usando las ecuaciones 4.2 a 4.3 con los valores de  $d_2 = 304$  nm y  $d_1 = 0.8$  nm . El recuadro muestra la notación y el modelo de cuatro capas utilizado en las ecuaciones 4.1 a 4.3.

El cálculo numérico de los espectros de DRC para diferentes espesores de grafeno se muestra en la Fig. 4.4. Las oscilaciones y la posición en longitud de onda de los picos están asociadas al grosor de  $d_2 = 304$  nm. Estas características ópticas se deben a las múltiples reflexiones en la capa de SiO<sub>2</sub>. Básicamente la periodicidad de las oscilaciones

es función del espesor  $d_2$  mientras que el espesor  $d_1$  de la capa de grafeno escala los espectros de DRC como se puede ver en la Fig. 4.4.

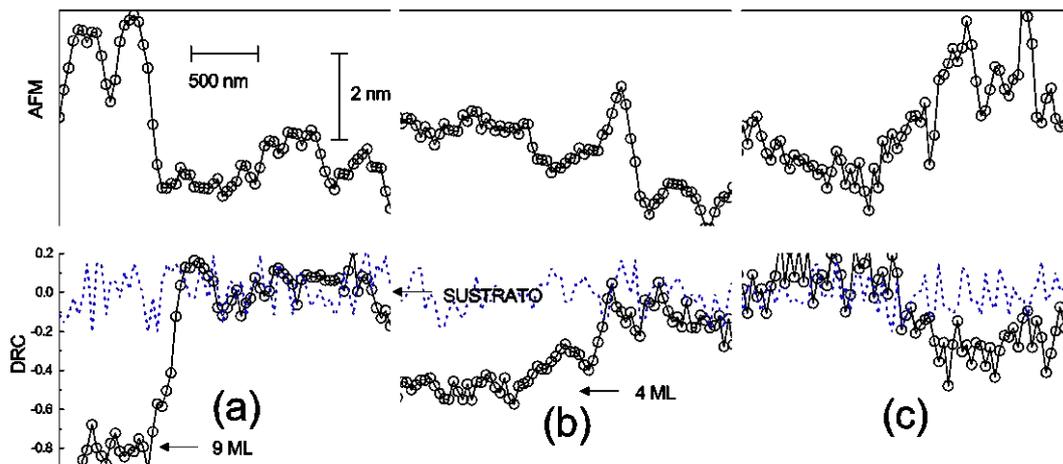
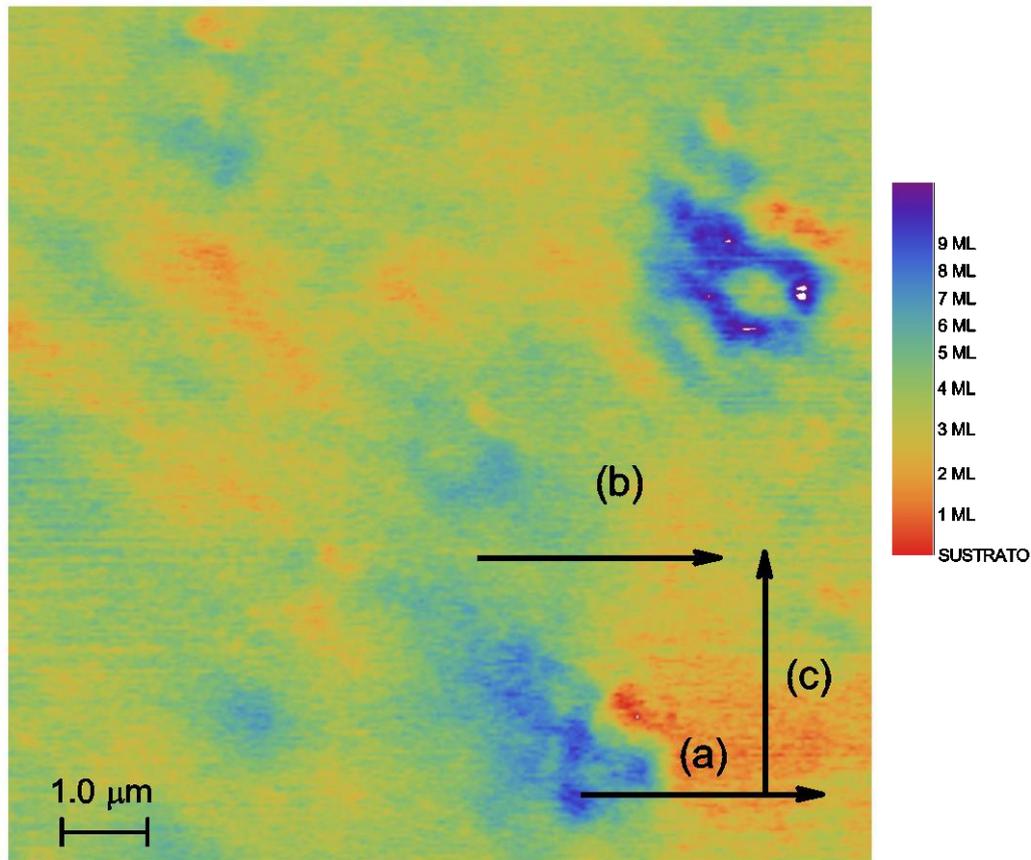


**Figura 4.4.** Espectros de DRC calculados utilizando la Ec. 4.4 para 1, 2, 3, 4 y 5 monocapas de grafeno y un espesor de  $d_2 = 304$  nm de la capa de  $\text{SiO}_2$ . La flecha apuntando la línea a trazos indica la longitud de onda del láser que se usa para medir las imágenes de campo cercano.

Teniendo en cuenta los espectros mostrados en la Fig. 4.4, hemos seleccionado la longitud de onda  $\lambda = 632$  nm (indicada por una flecha en la Fig. 4.4) para medir las imágenes NSOM donde se obtiene un gran contraste. También indicamos por una segunda flecha, la longitud de onda  $\lambda = 514$  nm donde el contraste es mínimo. El signo negativo de los espectros DRC indica que la reflectividad del grafeno disminuye (con respecto al sustrato), cuando aumenta el número de capas de grafeno. Este hecho se demostrará experimentalmente en nuestros mapas de NSOM.

Las imágenes de NSOM se obtuvieron utilizando el instrumento comercial NSOM MV 2000 de Nanonics en modo de reflexión excitando la muestra con láseres de  $\lambda = 632$  nm y  $\lambda = 514$  nm de longitud de onda. De acuerdo con la discusión anterior, se espera un mayor contraste para  $\lambda = 632$  nm que para  $\lambda = 514$  nm. La Figura. 4.5 muestra una imagen DRC obtenida usando  $\lambda = 632$  nm. La escala de color en monocapas de grafeno (ML) se muestra en la parte derecha de la imagen. En la parte inferior de la figura, se muestra mediante círculos negros abiertos tres perfiles obtenidos a lo largo de las líneas (a), (b) y (c) en la dirección indicada por las flechas. Las líneas azules discontinuas son los perfiles obtenidos utilizando un láser de  $\lambda = 514$  nm. Como es de esperarse, no se observa contraste de acuerdo con nuestra predicción. La resolución lateral de la imagen es de 40 nm. El valor cero de la señal de DRC indica el sustrato y un valor negativo de DRC indica la presencia de grafeno de acuerdo con la Fig. 4.5.

Los espectros oscilan drásticamente en el rango de energía mostrado por la interferencia en la capa de SiO<sub>2</sub>. Tenga en cuenta que el contraste es mayor para una longitud de onda de  $\lambda = 632$  nm que para una de  $\lambda = 514$  nm para la cual la señal de DRC apenas se ve. Adicionalmente se muestra con flechas apuntando hacia arriba las longitudes de onda de  $\lambda = 266$  nm, 372 nm y 609 nm en donde el contraste toma valores grandes. El recuadro superior en la Figura 4.4 muestra la señal de DRC calculada en función del espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> para una monocapa de grafeno fija (0.345 nm). Por otra parte, el recuadro inferior muestra la señal de DRC calculada en función del espesor del grafeno para una capa fija de SiO<sub>2</sub> (304 nm). Estas dos simulaciones exhiben un cambio de 100% en la sensibilidad de la señal de DRC para la misma variación de  $d_1$  y  $d_2$ . Ambas simulaciones fueron hechas para  $\lambda = 632$  nm.



**Figura 4.5.** Imagen de DRC obtenida utilizando una longitud de onda láser de  $\lambda = 632$  nm. La escala de colores está indicada para 1,2,3,4,5,6,7,8 y 9 monocapas de grafeno. Los tres perfiles (a), (b) y (c) para AFM y NSOM están indicados en la parte inferior de la figura por medio de círculos abiertos. Los perfiles son escalones con alturas discretas que dependen del número de monocapas de grafeno. Las líneas discontinuas azules son los perfiles obtenidos para las mismas regiones, pero con una longitud de onda del láser de  $\lambda = 514$  nm. Nótese que los perfiles no tienen ninguna estructura para esta longitud de onda y no se forma ninguna imagen DRC como se predijo en nuestro modelo.

# Capítulo 5

## Conclusiones

### 5.1 Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se implementó la técnica de contraste de reflectancia diferencial en el límite del campo cercano. El desarrollo de la técnica implicó lo siguiente:

- i) se acopló ópticamente diversos láseres de varias longitudes de onda a un microscopio de barrido de campo cercano.
- ii) se realizaron una serie de experimentos sobre muestras de grafeno exfoliado sobre sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .
- iii) Se realizó el análisis de las imágenes de campo cercano y por medio de espectros de Elipsometría se maximizó el contraste óptico y con ello fue posible obtener mapas topográficos de hojuelas de grafeno con una resolución de 40 nm.
- iv) La técnica reportada en este trabajo de tesis permite caracterizar con gran precisión capas de grafeno tan delgadas como una capa atómica. Nuestros resultados abren la posibilidad de utilizar esta técnica de contraste óptico en un régimen de campo cercano para la caracterización de espesores en la escala submicrométrica, no solo en grafeno, sino en general de otros materiales bidimensionales exfoliados sobre diversos sustratos.

## Referencias

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306** (2004) 666-669.
- [2] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, *Nature Nanotechnology* **3** (2008) 210-215.
- [3] T.J. Echtermeyer, P.S. Nene, M. Trushin, R.V. Gorbachev, A.L. Eiden, S. Milana, Z. Sun, J. Schliemann, E. Lidorikis, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **14** (2014) 3733-3742.
- [4] Sandeep Inampudi, Vijaykumar Toutam and Srinivas Tadi-gadapa, *Nanotechnology* **30** (2019) 015202.
- [5] Cameron J Shearer, Ashley D Slattery, Andrew J Stapleton, Joseph G Shapter and Christopher T Gibson *Nanotechnology* **27** (2016) 125704.
- [6] Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng, and Z. X. Shen *Nano Lett.* **7** (2007) 2758-2763.
- [7] K.F. Mak, M.Y. Sfeir, Y. Wu, C.H. Lui, J.A. Misewich, T.F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 196405.
- [8] K.F. Mak, J. Shan, T.F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 046401.
- [9] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science.* **320** (2008) 1308.
- [10] P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth, and A.K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 063124.
- [11] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, A.K. Geim, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 155413.
- [12] Goran Isic, Milka Jakovljevic, Marko Filipovic, Djordje Jovanovic, Borislav Vasic, Sasa Lazovic, Nevena Puac, Zoran Lj. Petrovic, Radmila Kostic, Rados Gajic, Jozef Humlicek, Maria Losurdo, Giovanni Bruno, Iris Bergmair, and Kurt Hingerl *Nanophotonics* **5** (2011) 051809.
- [13] J.W. Weber, V.E. Calado, M.C.M. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 091904.

- [14] Ulrich Wurstbauer, Christian Rling, Ursula Wurstbauer, Werner Wegscheider, Matthias Vaupel, Peter H. Thiesen, and Dieter Weiss, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 231901.
- [15] Fillard J. P., (1996), *Near Field Optics and Nanoscopy*, UK, World Scientific.
- [16] CUMMINGS J. R., FELLERS T. J. & DAVIDSON M. W. Olympus America. Microscopy Resource Center. *Near Field Techniques & Introduction* [en línea].  
 Actualizada: 2012. [Fecha de consulta: 16 enero 2019]. Disponible en:  
<http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/nearfield/nearfieldintro.html>
- [17] WILSON R. A. & BULLEN H. A. *Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM), Basic Theory, Atomic Force Microscopy (AFM)* [en línea]. Actualizada: 14 julio 2006. [Fecha de consulta: 11 enero 2019]. Disponible en:  
[http://asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPMModule\\_BasicTheoryAFM.pdf](http://asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPMModule_BasicTheoryAFM.pdf)
- [18] NANONICS Imaging Ltd. *AFM probes* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 13 enero 2019]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/our-products/afm-probes-new>
- [19] BONELL D. (Ed.). *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications, 2nd Ed.*, Wiley-VCH. 2001.
- [20] NANONICS IMAGING LTD. *Tutorial* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 16 enero 2019]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/tutorial>.
- [21] NANONICS MULTIVIEW 2000<sup>TM</sup>. *User Guide For the Hybrid Controller With NWS software*. 5<sup>th</sup> Version. 2013.
- [22] NANONICS Imaging Ltd. *Collection Mode NSOM* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 24 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/discover-the-unlimited-nsom/collection-mode>
- [23] NANONICS Imaging Ltd. *Reflection Mode NSOM* [en línea]. Actualizada: 2017. [Fecha de consulta: 24 febrero 2017]. Disponible en: <http://www.nanonics.co.il/discover-the-unlimited-nsom/reflection>
- [24] Carlos Alberto Ibarra Becerra, “*Caracterización de Nanoalambres de GaN y Nanoliones de Grafeno por Microscopia Óptica de Campo Cercano*”, Tesis de Maestría sin publicar, UASLP 2017.
- [25] Heather M. Hill, Albert F. Rigosi, Sergiy Krylyuk, Jifa Tian, Nhan V. Nguyen, Albert V. Davydov, David B. Newell, and Angela R. Hight Walker *Phys. Rev. B* **98**, 165109.
- [26] Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng, and Z. X. Shen *Nano Lett.* (2007) 2758–2763.

[27] Carlos Guillermo Barajas Arteaga, “*Caracterización óptica de películas de Grafeno, mediante Espectroscopía Raman y Microscopía de Fuerza Atómica*” , Tesis de Maestría sin publicar, UASLP 2017.

# Differential reflectance contrast technique in near field limit: Application to graphene

Cite as: AIP Advances 9, 045309 (2019); doi: 10.1063/1.5092339

Submitted: 10 February 2019 • Accepted: 29 March 2019 •

Published Online: 10 April 2019



L. F. Lastras-Martínez,<sup>1,a)</sup> D. Medina-Escobedo,<sup>1</sup> G. Flores-Rangel,<sup>1</sup> R. E. Balderas-Navarro,<sup>1</sup> O. Ruiz-Cigarrillo,<sup>1</sup> R. Castro-García,<sup>1</sup> M. del P. Morales-Morelos,<sup>1</sup> J. Ortega-Gallegos,<sup>1</sup> and M. Losurdo<sup>2</sup>

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Alvaro Obregón 64, CP 78000, San Luis Potosí SLP, Mexico

<sup>2</sup>Institute of Nanotechnology, CNR-NANOTEC, Department of Chemistry, via Orabona 4, 70126 Bari, Italy

<sup>a)</sup>Electronic mail: lflm@cactus.iico.uaslp.mx.

## ABSTRACT

We report on differential reflectance contrast (DRC) sub-microscopic images measured of graphene layers exfoliated on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate by using a near field scanning optical microscope (NSOM) with a spatial resolution of 40 nm. In general, high-quality mechanically exfoliated graphene flakes have sizes of some micrometers and exhibit a distribution of different thicknesses; thus an approach to characterize the topography of the flakes in the sub-micrometric regime is fundamental. DRC in the near field limit is a very useful technique to characterize the flakes in the sub-microscopic scale. The DRC signal is obtained by taking the numerical difference between the reflectivity coming from a region with no graphene (substrate) and a region containing a graphene layer. It is shown by a multiple reflection model (graphene/SiO<sub>2</sub>/Si) and spectroscopic ellipsometry measurements that the optical contrast in such system can be modulated by changing the thickness of the SiO<sub>2</sub> layer or/and the wavelength of the incident light. The results open the possibility to use this optical technique for the thickness characterization in the sub-micrometer scale of 2D materials.

© 2019 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/1.5092339>

Graphene exhibits unique and interesting physical properties and it has been considered to be a promising material for device applications in semiconductor technology.<sup>1-4</sup> One of the methods to fabricate graphene samples is micromechanical cleavage of graphite. In general flakes of different sizes and thicknesses are obtained on a substrate by using this fabrication approach. Characterization of graphene flakes is crucial to develop of new synthesis methods and applications. In particular, a number of techniques such as atomic force microscopy (AFM),<sup>5</sup> Raman spectroscopy<sup>6</sup> and optical contrast using white light (1 μm spot size)<sup>6</sup> have used to determine the thickness of graphene flakes. Optical characterization is limited to the spot size (usually some micrometers) in an optical microscope system making a difficult task to isolate the signal coming from a single flake with uniform thickness.

Optical properties are quite interesting from the scientific and technological points of view.<sup>7-9</sup> Absorption of graphene is given by fundamental constants and can be written as  $\alpha = e^2/hc$ .<sup>9</sup> One atom

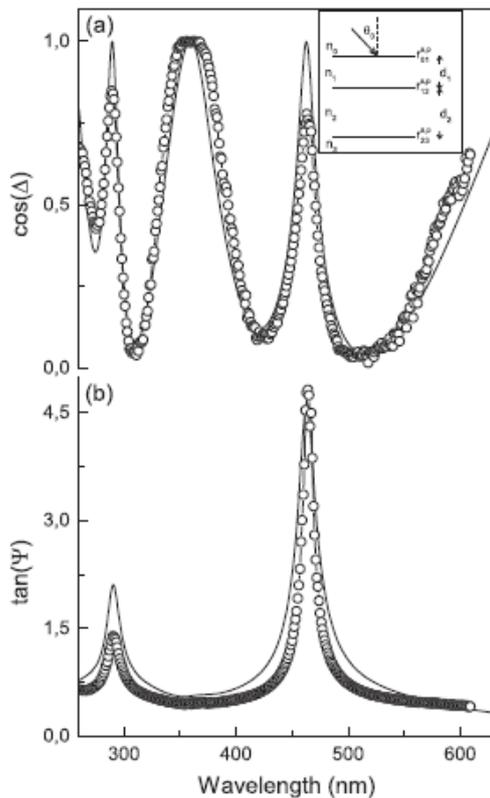
thick graphene is found to absorb  $\pi\alpha = 2.3\%$  of the incident light.<sup>9</sup> By using this fact, the thickness of a graphene flake can be estimated by measuring its reflectance or transmittance.

Visibility of graphene can be improved by exfoliating graphene on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate.<sup>10</sup> Graphene's visibility depends strongly on both, the thickness of SiO<sub>2</sub> layer and the used light's wavelength. Optical characterization of graphene/SiO<sub>2</sub>/Si system by spectroscopic ellipsometry (SE) has been reported.<sup>11-15</sup> Likewise imaging ellipsometry studies of graphene on SiO<sub>2</sub>/Si and crystalline GaAs with a lateral resolution of around 1 μm.<sup>14</sup>

Here we demonstrate that the optical contrast and the visibility of graphene layers exfoliated on SiO<sub>2</sub>/Si can be studied by using a differential reflectance contrast (DRC) technique. The DRC signal is obtained by taking the numerical difference between the reflectivity coming from a region with no graphene (substrate) and a region containing a graphene layer. By using a near field scanning optical microscope (NSOM) and different wavelengths, we were able to characterize by DRC with a spatial resolution of 40 nm the

thicknesses of the graphene flakes and to obtain topographic maps of the flakes.

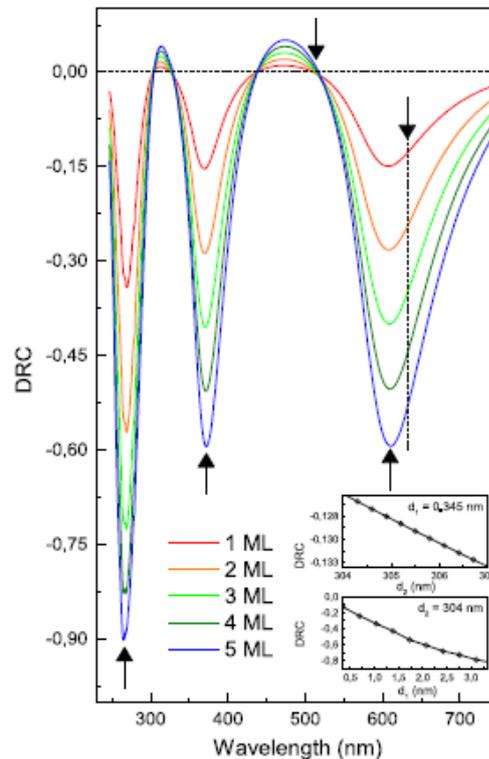
The strength of the DRC signal in a graphene/SiO<sub>2</sub>/Si system depends strongly on the thickness of the SiO<sub>2</sub> layer and on the used wavelength. The determination of the SiO<sub>2</sub> thickness is fundamental in our approach. By taking into account this fact, first we have performed SE experiments in the graphene/SiO<sub>2</sub>/Si sample and by using a multiple reflection model the thickness of the SiO<sub>2</sub> layer have been determined. With the parameters obtained by this model, the wavelength at maximum contrast is determined. After that, by using this wavelength (or a wavelength next to this maximum,  $\lambda = 632$  nm in our case) NSOM measurements are performed on the same sample characterized by SE.



**FIG. 1.** Spectroscopic ellipsometry data for the sample graphene/SiO<sub>2</sub>/Si studied in the present work. The parameters of the structure are displayed in the inset. Open circles in (a) and (b) are the experimental values obtained for  $\cos(\Delta)$  and  $\tan(\Psi)$  respectively. Solid lines are the fits calculated by using Eq. (1) with  $d_2 = 304$  nm and  $d_1 = 0.8$  nm. Inset depicts the four layer structure model used in Eqs. (1–2).

The SE experiments are used to characterize the average thicknesses of the graphene and SiO<sub>2</sub> layers in the region of the spot size of the light used in the SE setup (typically size of 10  $\mu\text{m}^2$ ). The NSOM experiments are obtained in region within this spot. SE characterization is necessary to quantify the thickness of the graphene layers in the NSOM experiments in order to obtain topographic maps of the graphene flakes.

To model the SE experiments, we consider the  $s$  and  $p$  complex reflectivities of the graphene/SiO<sub>2</sub>/Si system given by:



**FIG. 2.** Differential reflectance spectra calculated by using Eq. (4) for 1, 2, 3, 4 and 5 graphene layers and a SiO<sub>2</sub> layer thickness of  $d_2 = 304$  nm. The arrow pointing the dashed vertical line indicates the laser wavelength used to measure the near field images. Spectra oscillate drastically in the energy range due to the interference in the SiO<sub>2</sub> layer. The contrast is larger for  $\lambda = 632$  nm than for  $\lambda = 514$  nm, where the DRC is barely seen. In addition, up facing arrows located at 266 nm, 372 nm, and 609 nm indicated that the DRC signal would attain the largest contrast. The upper inset shows the calculated DCR versus SiO<sub>2</sub> thickness for a fixed ML graphene (0.345 nm), whereas the lower inset shows the calculated DCR versus graphene thickness for a fixed SiO<sub>2</sub> layer of 305 nm. These two simulations exhibit a factor of 100 in the DRC sensitivity for the same thickness variation for either  $d_1$  and  $d_2$ . Both simulations were performed for  $\lambda = 632$  nm.

$$r^{p,s} = \frac{r_{01}^{p,s} + r_{12}^{p,s} e^{-2i\delta_1} + r_{23}^{p,s} e^{-2i(\delta_1+\delta_2)} + r_{01}^{p,s} r_{12}^{p,s} r_{23}^{p,s} e^{-2i\delta_2}}{1 + r_{01}^{p,s} r_{12}^{p,s} e^{-2i\delta_1} + r_{01}^{p,s} r_{23}^{p,s} e^{-2i(\delta_1+\delta_2)} + r_{12}^{p,s} r_{23}^{p,s} e^{-2i\delta_2}}, \quad (1)$$

where

$$\begin{aligned} r_y^p &= (n_i \cos \theta_j - n_j \cos \theta_i) / (n_i \cos \theta_j + n_j \cos \theta_i) \\ r_y^s &= (n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j) / (n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j) \end{aligned} \quad (2)$$

are the reflectivities between media  $i$  and  $j$  with an angle of incidence  $\theta_i$  and an angle of refraction  $\theta_j$ . The phase factor  $\delta_i$  for the  $i$ -media is given by  $\delta_i = 2\pi n_i d_i / \lambda$ .

The ration  $\sigma$  of the complex reflectivity determined experimentally by SE is given by

$$\sigma = \frac{r^p}{r^s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}. \quad (3)$$

Figure 1 displays the parameters  $\cos(\Delta)$  and  $\tan(\Psi)$  as measured by SE in the wavelength range from 260 nm to 630 nm with a spot size of  $10 \text{ nm}^2$ . The inset shows the geometry of the structure where  $d_1$  and  $d_2$  correspond to the thickness of graphene and  $\text{SiO}_2$  layers respectively. The spectra comprise Fabry-Perot oscillations induced by the multiple reflections in the  $\text{SiO}_2$  layer. The periodicity of the oscillations depends on the thickness  $d_2$ . Concerning the quality of

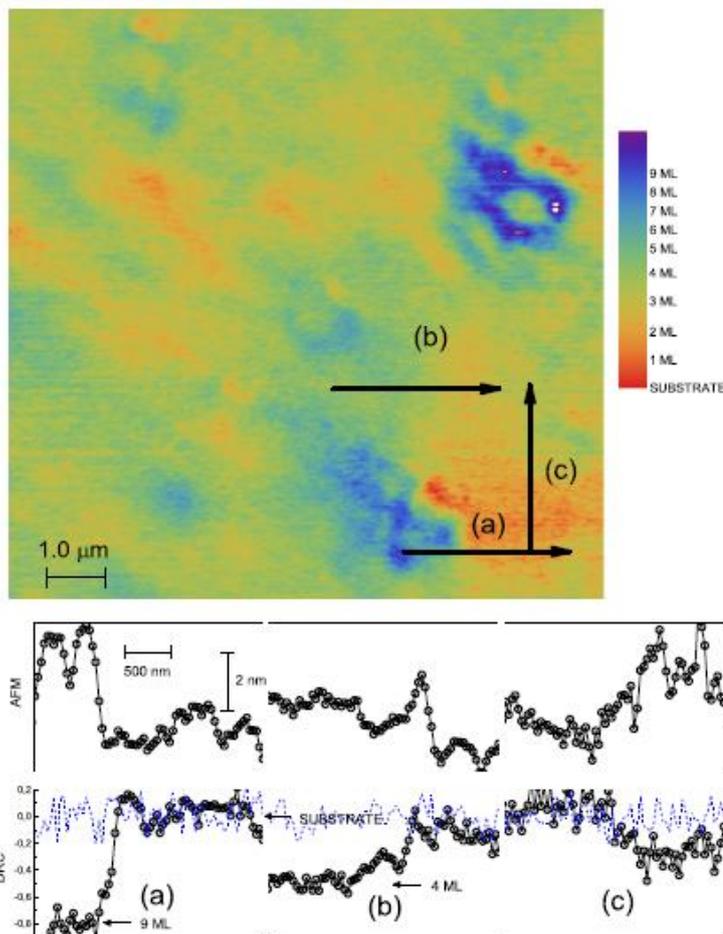


FIG. 3. DRC image obtained by using a laser wavelength of  $\lambda = 632 \text{ nm}$ . The color scale is indicated for 1,2,3,4 and 5 graphene monolayers. Three profiles (a), (b) and (c) for AFM and NSOM are indicated in the lower part of the figure by the open circles. The profiles are steps with heights dependent on the number of graphene ML. The blue dashed lines are the NSOM profiles obtained for the same regions with a laser wavelength of  $\lambda = 514 \text{ nm}$ . Note that the profiles have no structure for this wavelength and no DRC image is formed as is expected according to Fig. 2.

the fits for  $\tan(\Psi)$  and  $\cos(\Delta)$  at 280 nm and 470 nm, respectively, we mention that positions of the maximum and minima of the Fabry-Perot interferences stem from the thick SiO<sub>2</sub> layer. Therefore, a perfect fit at those wavelengths is not crucial for the characterization of the SiO<sub>2</sub> layer thickness.

Solid lines in Fig. 1 are the fits obtained by using Eqs. (1–3) for an angle of incidence of  $\theta_0 = 67^\circ$  and the refractive indexes of graphene,<sup>13</sup> SiO<sub>2</sub>,<sup>15</sup> Si<sup>16</sup> and by taking the thicknesses  $d_1$  and  $d_2$  as adjustable parameters. The best fits are obtained for the values of  $d_1 = 0.8 \pm 0.4$  nm and  $d_2 = 304 \pm 1$  nm. As can be seen, with these parameters, the model gives a detailed description of the experiments and it will be used to describe quantitatively the near field microscope images. Note that the retrieved value of  $d_1$  is an average of the layers present in the area scanned by the SE spot.

By using the model and the parameters obtained from the fit of Fig. 1 we can calculate the DRC spectra defined as,

$$\text{DRC} = \frac{|r_{\text{lay}}|^2 - |r_{\text{sub}}|^2}{|r_{\text{sub}}|^2}, \quad (4)$$

where  $r_{\text{lay}}$  and  $r_{\text{sub}}$  correspond to the reflectivities of regions containing and not containing graphene respectively. By using the model for the complex reflectivity and the parameters  $d_2 = 304$  nm for the SiO<sub>2</sub> layer and  $d_1 = 0.34$  nm for a single layer of graphene,<sup>5,10</sup>  $r_{\text{lay}}$  and  $r_{\text{sub}}$  were calculated. We note that for this calculation a normal incidence, namely  $\theta_0 = 0^\circ$  was used.

The numerical calculation of DRC spectra for different graphene thicknesses is shown in Fig. 2. The oscillations and the position in wavelength of the peaks are associated to the thickness of  $d_2 = 304$  nm. These optical features are due to the multiple reflection in the SiO<sub>2</sub> layer. The thickness of the graphene layer scales the DRC spectra as can be seen in Fig. 2.

Taking account the spectra shown in Fig. 2, we have selected the wavelength  $\lambda = 632$  nm (indicated by an arrow in Fig. 2) to measure the NSOM images where large contrast is attained. We also indicate by a second arrow, the wavelength  $\lambda = 514$  nm, where the DRC signal has a value close to zero, regardless the presence of up to at least 10 ML of Graphene. The negative sign of the DRC spectra indicates that the reflectivity of the graphene decreases (with respect to the substrate), when the number of the graphene layers increases. This fact will be demonstrated experimentally in our NSOM maps.

The NSOM images were obtained by using the commercial instrument NSOM MultiView 2000 from NANONICS in reflection mode exciting the sample with lasers of  $\lambda = 632$  nm and  $\lambda = 514$  nm wavelengths. According to the discussion of the last paragraph, a larger contrast is expected for the  $\lambda = 632$  nm than for  $\lambda = 514$  nm. Figure 3 shows a DRC image obtained by using  $\lambda = 632$  nm. The color scale in graphene monolayers (ML) is shown in the right part of the image. In the lower part of the figure we display by black open circles three AFM and NSOM profiles obtained along the lines (a), (b) and (c) in the direction indicated by the arrows. Dashed blue lines are the NSOM profiles obtained by using a laser with a wavelength of  $\lambda = 514$  nm along the same lines. As is expected no contrast is observed in accordance with our prediction. The lateral resolution of the image is 40 nm. Zero DRC signal indicates substrate and a negative value of DRC indicates the presence of graphene in accordance with Fig. 2.

Both AFM and NSOM data were carried out simultaneously on the same region of the sample. For the three different regions indicated by the lines (a), (b) and (c) in Fig. 3 the thicknesses measured by AFM coincide with those retrieved by DRC for several monolayers. Here it is important to mention that such comparison is only possible for thicknesses from about 5 ML of Graphene and above; whereas for less than 5 ML AFM hardly resolves such features. Therefore, this work demonstrates the highly sensibility of oscillatory features imposed by the SiO<sub>2</sub> layer on top of a Si substrate, to establish the sensibility of NSOM in spectroscopic mode once monolayers of graphene are distributed.

In conclusion, in this paper we propose a technique to assess thicknesses of multi layer graphene deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrates using macroscopic SE and NSOM. SE allows for the estimation of the background of the substrate necessary to make the contrast in DRC, whereas NSOM allows for its potential to resolve nanometric sizes. Our results open the possibility to use DRC in near field regime for the characterization of thicknesses in the sub-micrometer scale not only in graphene but in other exfoliated 2D materials.

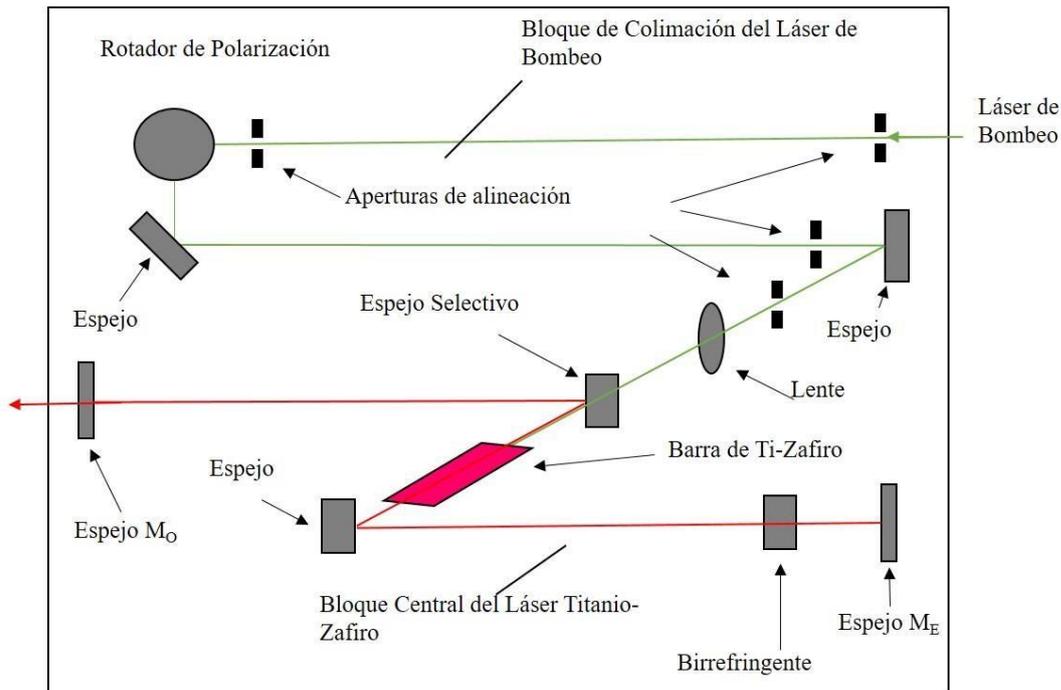
We would like to thank E. Ontiveros, F. Ramirez-Jacobo, L. E. Guevara-Macias and J. Gonzalez-Fortuna for their skillful technical support. This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Grants Nos. 2016-01-2093, CB-256578-2016 and CB-252867), and Cátedras CONACyT (Project No. 1577).

## REFERENCES

- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666–669 (2004).
- A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, *Nature Nanotechnology* **3**, 210–215 (2008).
- T. J. Echtermeyer, P. S. Nene, M. Trushin, R. V. Gorbachev, A. L. Eiden, S. Milana, Z. Sun, J. Schliemann, E. Lidorkis, K. S. Novoselov, and A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **14**, 3733–3742 (2014).
- S. Inampudi, V. Toutam, and T. Srinivas, *Nanotechnology* **30**, 015202 (2019).
- C. J. Shearer, A. D. Slattery, A. J. Stapleton, J. G. Shapter, and T. Christopher, *Gibson Nanotechnology* **27**, 125704 (2016).
- Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *Nano Lett.* **7**, 2758–2763 (2007).
- K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 196405 (2008).
- K. F. Mak, J. Shan, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 046401 (2011).
- R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
- P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007).
- V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Phys. Rev. B* **81**, 155413 (2010).
- G. Isić, M. Jakovljević, M. Filipović, D. Jovanović, B. Vasić, S. Lazović, N. Puać, Z. Lj. Petrović, R. Kostić, R. Gajić, J. Humlíček, M. Losurdo, G. Bruno, I. Bergmaier, and J. Kurt Hingerl, *Nanophotonics* **5**, 051809 (2011).
- J. W. Weber, V. E. Calado, and M. C. M. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 091904 (2010).
- W. Ulrich, C. Röling, U. Wurstbauer, W. Werner, M. Vaupel, P. H. Thiesen, and D. Weiss, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 231901 (2010).
- R. H. Philipp, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic Press, New York, 1985).
- G. E. Jellison, Jr., *Opt. Mater.* **1**, 41 (1992).

## Apéndice B. Procedimiento de alineación del láser entonable.

El Láser entonable con el que se cuenta en el laboratorio de Espectroscopia II del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica es un “LEXEL 710 CW Ti:Sapphire Laser” cuyo rango de entonabilidad es aproximadamente de 690 nm a 1000 nm. El diagrama óptico del instrumento se muestra en la Fig. 1. Para obtener el rango espectral total del láser, se cuenta con tres juegos de espejos (M1, M2, MO, ME) que cubren los rangos espectrales de 690-800 nm, 790-930 nm y 910-1000 nm [1].



**Figura 1.** Diagrama óptico del láser de Ti:Zafiro. La bomba utilizada para excitar el láser es el láser “COHERENT Verdi G-series” de potencia máxima de 8.0 W y longitud de onda de 532 nm [2].

Para realizar la alineación y conseguir la emisión laser en cualquiera de los rangos espectrales se realizan los siguientes pasos:

- 1) Se alinea el láser de bombeo con el eje óptico del láser entonable.
- 2) Se retira el filtro birrefringente (BRF) con todo y su montura y se guarda en un lugar seguro para evitar daños a la óptica.
- 3) Se ajusta la potencia de la bomba a 1 W.
- 4) Se coloca una tarjeta sensible al infrarrojo en frente del espejo ME y se mueven los controles horizontal y vertical del espejo MO hasta que la reflexión de este aparezca en la tarjeta sensible en la posición que se muestra en la figura 2.

- 5) Se retira la tarjeta sensible del espejo ME y se coloca ahora enfrente del espejo MO. Se mueven los controles horizontal y vertical del espejo ME hasta que la reflexión de este aparezca en la tarjeta sensible en la posición que se muestra en la figura 3.
- 6) Se coloca nuevamente la tarjeta enfrente del espejo ME y se verifica que siga alineado como en la Figura 2.
- 7) Se cierra el láser y se incrementa la potencia de la bomba a 4 o 5 W. Se coloca a la salida el medidor de potencia y con un movimiento delicado y fino se mueven los controles vertical y horizontal de los espejos MO y ME hasta maximizar la potencia.
- 8) Se baja la potencia de la bomba y se coloca con mucho cuidado el BRF.
- 9) Se realiza la misma operación del punto 7. El láser debe de quedar listo y puede ser entonado girando el BRF.



**Figura 2.** La reflexión del espejo MO (punto brillante) debe de estar corrida hacia la derecha respecto al umbral (mancha de luz) tal como se ve en la figura. El punto brillante es alineado por medio de los controles horizontales y verticales del espejo MO.



**Figura 3.** La reflexión del espejo ME (punto brillante) debe de estar corrida hacia la derecha respecto al umbral (mancha de luz) tal como se ve en la figura. El punto brillante es alineado por medio de los controles horizontales y verticales del espejo ME.

Para más detalles sobre el funcionamiento del láser de entonable y de la bomba ver Referencias [1] y [2] respectivamente.

[1] Operator's manual LEXEL 710 CW Ti:Sapphire Laser Rev. 00 09/99 (P/N 00-139-699).

[2] Operator's Manual Verdi G-Series COHERENT (Part. No. 1169144 Rev. AE)