

Diseño de un Circuito de Control para el Grabado Electroquímico de Puntas Metálicas Usadas en
Microscopía y Espectroscopía de Sonda Local

Andrés David Guerrero Durán

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Electrónico

Director

Prof. Jáder Enrique Guerrero Bermúdez

Doctor en Ciencias Naturales (Física)

Codirector

Prof. Jaime Guillermo Barrero Pérez

Magister en Ingeniería Eléctrica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas

Escuela de ingeniería Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones

Bucaramanga

2017

“A mita”

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi director, el profesor Jáder Enrique Guerrero Bermúdez por su guía y tan dedicada compañía en todas las tareas que fueron necesarias para realizar este trabajo de grado. A mi codirector, el profesor Jaime Guillermo Barrero por sus conocimientos compartidos en mis estudios de pregrado y por sus consejos tanto en el ámbito académico como en mi proyección como ingeniero. Agradezco a todos los docentes en mi camino por la universidad que asumieron el bonito rol de ser maestros con gran compromiso; quiero recordar a los profesores: Julio Rúgeles Jones, Mónica Andrea Botero Londoño, Said David Pertuz Arroyo, José Alejandro Amaya Palacio, Jaime Guillermo Barrero, Franklin Alexander Sepúlveda.

A mi grandioso padre, Ramón David Guerrero, por su gran esfuerzo en su labor como padre y madre por tantos años, por toda su paciencia y fuerza en los momentos más difíciles. ¡A él infinitas gracias!

A mi admirable hermano, Richard Alexander Guerrero Durán por su apoyo incondicional, por sus consejos y enseñanzas de vida.

A mi querida madre, Myriam Duran Castillo por sembrar en mí las bases necesarias para seguir adelante, por todos los recuerdos que dejaste, que, aunque fueron pocos, han sido muy importantes en mi esencia como persona.

A mi amiga, Elsa Nubia Sánchez Lobo por acompañarme todos estos años como amiga, consejera y como madre. A ella por su motivación durante todo este tiempo y por su apoyo incondicional.

A mi querida novia, Daniela Rangel Velandia por estar ahí apoyándome en mi camino por la universidad y en mis pasatiempos en la música, por levantarme en los momentos de estrés y falta de ánimo, por darme un empujón para creer en mis capacidades. Gracias a ti por el amor desinteresado, fiel y puro que me has dado.

LOS AMO.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander y sus centros de investigación en el parque tecnológico de Guatiguará, junto con ello a los profesionales que me dieron un espacio en sus instalaciones: profesional Laboratorio de Espectroscopía; Ximena Calderón Cascavita, profesional Microscopía Electrónica de Barrido; Carlos A. Chacón y al Dr. Rafael Cabanzo Hernández profesor de la escuela de Física.

Este trabajo se enmarca en el proyecto de investigación: FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO TEÓRICO DE PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE $Hg_{(1-x)}Cd_xSE$, financiado parcialmente por COLCIENCIAS con protocolo **8820**.

Tabla de Contenido

Introducción	12
1. Marco Teórico	14
1.1. Grabado electroquímico de hilos metálicos.....	14
1.2. Circuito para grabado en corriente continua de filamentos metálicos.....	18
2. Análisis e Interpretación de Resultados.....	22
2.1. Descripción del circuito de control.....	22
2.2. Grabado electroquímico de hilos de plata.....	25
3. Conclusiones.....	31
Referencias Bibliográficas	32
Apéndices.....	34

Lista de Figuras

Figura 1. Grabado electroquímico de puntas metálicas	15
Figura 2. Caída de la porción del filamento inmerso en la solución electroquímica. Adaptado de Hobara et al. (2007)	16
Figura 3. Sistema de control para el grabado de puntas de metal.....	19
Figura 4. Circuito de control para el grabado de puntas de metal	20
Figura 5. Tensión en el cátodo de la celda $VB V$ versus tiempo [ns].....	23
Figura 6. Esquema general del prototipo	24
Figura 7. Implementación del circuito de control en una placa impresa.	25
Figura 8. Composición del filamento metálico.....	26
Figura 9. Filamento metálico (ánodo) y lámina metálica (cátodo) sumergidos en la solución electroquímica.....	27
Figura 10. Conexión de la celda electroquímica al circuito de control.	27
Figura 11. Preparación de la solución electroquímica con una pipeta automática.	28
Figura 12. Imágenes SEM de un filamento de plata grabado electroquímicamente con voltajes de referencia de: a) $70 mV$ b) $4.3V$	29
Figura 13. En a) y b) imágenes por microscopía óptica de un filamento de plata grabado electroquímicamente con voltaje de referencia cercano a $1.9 [V]$. Mayor detalle en la imagen SEM de una punta similar en c) y en escala aumentada 10 veces d).....	30
Figura 14. Curvas características del transistor MOSFET.....	35
Figura 15. Tiempo de conmutación del MOSFET.....	36

Lista de Tablas

Tabla 1. Características de los transistores según la hoja de datos	22
Tabla 2. Valores de parámetros y elementos utilizados en el circuito.....	23
Tabla 3. Composición elemental (promedio) de un filamento tallado de acuerdo a EDS.....	26

Lista de Apéndices

Apéndice A. El Transistor de Efecto Campo Metal-Óxido Semiconductor (MOSFET)	34
--	----

RESUMEN

TÍTULO: DISEÑO DE UN CIRCUITO DE CONTROL PARA EL GRABADO ELECTROQUÍMICO DE PUNTAS METÁLICAS USADAS EN MICROSCOPIA Y ESPECTROSCOPIA DE SONDA LOCAL.ⁱ

AUTOR: ANDRÉS DAVID GUERRERO DURÁNⁱⁱ

PALABRAS CLAVE: CONTROL, GRABADO ELECTROQUÍMICO.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de grado se implementó un circuito para controlar el grabado electroquímico de filamentos metálicos que pueden ser utilizados en técnicas de microscopía y espectroscopía de sonda local. En particular, el ataque electroquímico se desarrolló disponiendo un filamento de plata (ánodo) y un contra electrodo (cátodo). El electrolito consistió en una solución de ácido perclórico ($HClO_4$) y metanol (CH_3OH) en proporción de 1:4, respectivamente. El acabado de las puntas, para una misma longitud de hilo sumergido en la solución, se controló estableciendo una tensión de referencia a un circuito comparador, el cual garantiza la reproducibilidad de la punta tallada a este valor de tensión. Además, por medio de un osciloscopio *Fluke 199B Scopemeter 200 MHz* se trazó la curva de la caída de tensión en el cátodo, en la cual se obtuvo un tiempo de corte (*'cutoff time'*) aproximado de 140 ns , producto de la velocidad de conmutación de los transistores de efecto campo (*MOSFET*). La evaluación del hilo tallado se realizó a través de imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido. Se evidencia con estas imágenes que a valores muy altos del voltaje de referencia, el grabado del filamento queda incompleto y a valores muy bajos se obtienen puntas con exceso de tallado, provocando una geometría roma en el ápice del filamento atacado electroquímicamente. Sin embargo, es posible aliviar estas situaciones extremas en un cierto rango de valores para la tensión de referencia.

ⁱ Trabajo de grado

ⁱⁱ Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de ingeniería Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones. Director: Prof. Jáder Enrique Guerrero Bermúdez. Codirector: Prof. Jaime Guillermo Barrero Pérez.

ABSTRACT

TITLE: DESIGN OF A CONTROL CIRCUIT FOR THE ELECTROCHEMICAL ETCHING OF METAL TIPS USED IN MICROSCOPY AND SPECTROSCOPY OF LOCAL PROBE.ⁱⁱⁱ

AUTHOR: ANDRÉS DAVID GUERRERO DURÁN^{iv}

KEYWORDS: CONTROL, ELECTROCHEMICAL ETCHING.

DESCRIPTION:

In this work, a circuit to control the electrochemical etching of metallic filaments, which can be used in microscopy and spectroscopy, was implemented. In particular, the electrochemical attack was developed using a silver filament (anode) and a counter electrode (cathode). The electrolyte consisted in a solution of perchloric acid ($HClO_4$) and methanol (CH_3OH) in a ratio of 1:4, respectively. The profile of the tips, for the same length of wire submerged into the solution, was controlled establishing a reference voltage to a comparator circuit, warranting the reproducibility of the profile at this voltage. In addition, the voltage at the cathode was tracked using a *Fluke 199B scopemeter oscilloscope*. It was obtained a cutoff time of approximately 140 ns, which result of the switching speed of field effect transistors (*MOSFET*). The assessment of the tips was done through optical microscopy and scanning electron microscopy imaging. It evidenced with this images that at very high values of the reference voltage, the etching of the tip is incomplete and at very low values, tips with excess of etching were obtained, by generating a blunt geometry at the apex of the filament etched. However, it is possible to alleviate these extreme situations in a certain range of values for the reference voltage.

ⁱⁱⁱ Undergrade Project

^{iv} Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones. Director: Prof. Jáder Enrique Guerrero Bermúdez. Codirector: Prof. Jaime Guillermo Barrero Pérez.

Introducción

En las técnicas de espectroscopía y microscopía de sonda local resulta relevante la geometría de la punta que ejecuta el barrido de la muestra, pues su agudeza es un factor que afecta la resolución de las señales involucradas en estos procesos. La obtención de puntas agudas es un elemento crítico para generar un fuerte campo electromagnético que amplifica las señales registradas en estas técnicas de sonda local.

Las puntas son típicamente fabricadas de filamentos metálicos, como tungsteno (*W*), cobre (*Cu*), plata (*Ag*), etc. Para la elaboración de éstas se pueden emplear algunos métodos como el grabado electroquímico, en el cual se deposita en un electrolito el conjunto filamento metálico–contra electrodo que actúa como carga de un circuito eléctrico, afectada por la tensión y el ataque electroquímico de la solución. Se implementan circuitos que entregan corriente continua o corriente alterna a la celda, dependiendo del tipo de filamento utilizado.

Los métodos manejados para elaborar puntas metálicas de dimensiones a escalas nanométricas empleadas en microscopía y espectroscopía de sonda local mantienen cierta dependencia con el fenómeno físico o químico presente en la interfaz aire-filamento metálico–electrolito. No obstante, existen algunos otros parámetros que logran una alta tasa de reproducibilidad y controlan el tallado de filamentos metálicos como: la tensión de referencia para la conmutación del circuito y el ajuste de la cantidad de filamento sumergido en la solución electroquímica.

En este documento, el capítulo uno detalla los fundamentos teóricos del grabado electroquímico y la topología del circuito propuesto para controlar el tallado de puntas metálicas. En el capítulo dos se describen los parámetros del circuito implementado: voltaje entre electrodos, material de los electrodos y las características de la solución. Además, se exhiben resultados que dan cuenta

del desempeño del circuito implementado. Finalmente, en el capítulo tres, se exponen las conclusiones del presente trabajo de grado.

1. Marco Teórico

En el desarrollo de las técnicas de microscopía y espectroscopía de sonda local ocupa especial interés la geometría de las puntas con las que se barre la muestra debido a que la adquisición de las señales involucradas depende de sus características. Este capítulo aborda uno de los procedimientos más usados para grabar hilos metálicos y explica el funcionamiento de un circuito para controlar este proceso, garantizando una alta tasa de reproducibilidad del perfil de la sonda y por consiguiente de las señales que se deseen registrar.

1.1. Grabado electroquímico de hilos metálicos

El método de grabado electroquímico de puntas metálicas ha sido usado con resultados útiles en la fabricación de puntas para diferentes tipos de microscopios, tales como el de iones en campo y algunos microscopios de sonda de barrido (*SPM*)^v, entre estos últimos se incluyen el microscopio por efecto túnel y el microscopio de fuerza atómica y sus diferentes variantes (Skoog, Holler, & Nieman, 2001). Así mismo, los acabados agudos de hilos de metales nobles (oro y plata) son importantes en algunas técnicas de espectroscopía de sonda local como la espectroscopía Raman mejorada por la presencia de puntas (*TERS*)^{vi}.

Los trabajos relacionados con la obtención de puntas mediante ataque electroquímico de hilos metálicos se remontan a la década de los años 50 en los que se buscaban puntas agudas de relativa dureza y alta reproducibilidad para el microscopio de iones en campo. En particular, se tallaban filamentos de tungsteno en soluciones de *KOH* en concentraciones de 3% al 5%, sometidos a una tensión alterna de 20 [V]. Posteriormente, con la aparición del microscopio de efecto túnel

^v *Scanning Probe Microscopy.*

^{vi} *Tip-enhanced Raman Spectroscopy.*

electrónico las técnicas de fabricación de las puntas migraron hacia este tipo de microscopía. Básicamente, los aportes que se encuentran sobre las técnicas iniciales se relacionan con: exploración de diferentes metales para la elaboración de la punta (tungsteno *W*, níquel *Ni*, plata *Ag*, oro *Au*, aleación platino-iridio *Pt:Ir*), los electrolitos de la solución (*KOH*, *KCl*, *NaOH*, *NH₃*, *HClO₄:CH₃OH*), la disposición y geometría de los electrodos y el potencial aplicado entre ellos (Bryant, Kim, Zheng, & Yang, 1987), (Melmed, 1991).

En concreto, el grabado (*etching*) se implementa en una interfaz de un electrolito, en la cual se sumerge un extremo del filamento metálico enfrentado a un contra electrodo, como se muestra en la Figura 1. Cuando el filamento metálico y el contra electrodo se introducen en la solución y se aplica una diferencia de potencial entre ellos, la forma del hilo metálico cambia, desbastándose a medida que el grabado progresa (Hobara, Yoshimoto, & Hasegawa, 2007), ver Figura 2. Libre de vibraciones externas, este grabado estático produce puntas cónicas, o en algunos casos de perfil hiperbólico, que resultan de la acción de los esfuerzos generados por el peso de la porción de hilo metálico sumergido y la tensión superficial de la solución que actúa en la interfaz filamento metálico-solución-aire.

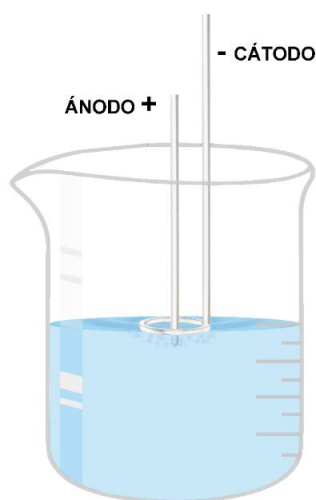


Figura 1. Grabado electroquímico de puntas metálicas

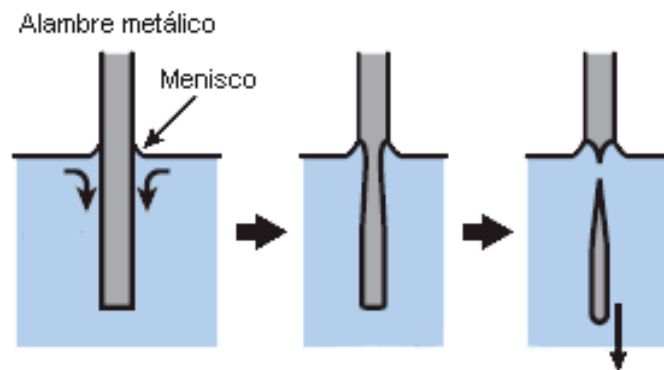


Figura 2. Caída de la porción del filamento inmerso en la solución electroquímica. Adaptado de Hobara et al. (2007)

Ahora bien, para alcanzar una punta con la geometría adecuada, para fines de microscopía o espectroscopía con sonda de barrido, que demandan diámetros por debajo de la decena o algunas decenas de nanómetros^{vii}, hay que considerar aspectos que afectan su agudeza, tales como: la porción de alambre que se introduce en la solución y el tiempo de corte del grabado (*'cutoff time'*)^{viii}.

La literatura muestra que, para una misma tensión aplicada en la celda, la porción de alambre en la solución es una variable que causa un efecto directo en el perfil de la punta. Generalmente, al sumergir mayor cantidad de alambre se logran puntas con radios de curvatura más pequeños. Además, se debe tener en cuenta el diámetro del alambre, pues es una variable más que afecta el peso de la porción sumergida. Durante el grabado hay principalmente dos fuerzas actuando en el filamento metálico, el peso de la porción de alambre dentro de la solución que tira hacia abajo y la tensión superficial de la solución con una componente hacia arriba. Una vez el peso de la porción de alambre sumergido supera la fuerza de tensión superficial, la cual disminuye a medida que

^{vii} Se entiende por punta la esfera de menor diámetro que puede circunscribirse en el perfil tallado.

^{viii} Tiempo que tarda la tensión en el cátodo en ir a cero una vez se ha desprendido la porción de alambre sumergida en la solución.

progresar el tallado porque menos cantidad de líquido ‘moja’ el filamento, esta porción caerá (Ibe, *et al*, 1990), (Nicklaus, 2014).

Mientras ocurre el grabado la resistencia eléctrica del filamento metálico inmerso en la solución aumenta debido a que el área transversal del mismo disminuye. Asumiendo que el filamento tiene un comportamiento óhmico, la relación que existe entre la geometría del material y su resistencia obedece la ecuación (1).

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

Donde ρ es la resistividad del material, l la longitud del filamento inmerso en la solución y A el área de la sección transversal del mismo.

Así, la resistencia de la porción grabada del alambre pasará de unos cuantos ohmios (Ω) a altos valores de mega-ohmios ($M\Omega$), lo que, en teoría, nos indicaría que el circuito ha quedado abierto y el grabado del filamento ha terminado. La clave para obtener un proceso repetitivo con puntas agudas es garantizar que el proceso se detenga bajo las mismas condiciones durante el transitorio de los valores de baja resistencia a alta resistencia en los electrodos de la celda. Esto nos lleva a la búsqueda de circuitos que interrumpan la tensión en la celda con un apropiado tiempo de corte, sabiendo que el transitorio se da en el orden de algunos cientos de nano segundos (Khan, Al-Falih, Zhang, Khee Ng, & Ooi, 2012), (Matthew M., Jobbins, Raigoza, & Kandel, 2012). Debe mencionarse que existen propuestas, relativamente recientes, para detener el proceso de tallado, en este grupo merece mencionarse la asistencia con sistemas de visión artificial (Maohua Li, *et al*, 2016).

Mientras exista una diferencia de potencial entre los electrodos de la celda, y el ápice del filamento esté sumergido en la solución, el proceso de grabado se mantendrá. Para puntas de

dimensiones de pocos nanómetros es crítico un contacto adicional con la solución electrolítica sometida a cualquier diferencia de potencial, porque afecta su agudeza, de manera que, es imperativo un sistema de control que asegure la interrupción de dicho potencial en la celda. En la literatura se evidencian procesos espurios de grabado electroquímico en celdas formadas por filamentos de tungsteno en contacto con un contra-electrodo de iridio en solución de *KOH*, que resultan en puntas embotadas (Guise, Ahner, Jung, Goughnour, & Yates, 2002).

En el siguiente apartado se explica el funcionamiento de un circuito que nos ayuda a controlar los parámetros mencionados y además garantiza la reproducibilidad de las puntas de metal.

1.2. Circuito para grabado en corriente continua de filamentos metálicos

Una vez haya caído la porción inferior del alambre sometido al ataque electroquímico, el ápice de la sección superior podría seguir en contacto con la solución. Por lo tanto, si el potencial en la celda no se desconecta durante el transitorio, el grabado continuará y la agudeza de la punta se verá afectada, así como la reproducibilidad de su geometría.

El sistema de control consiste en tomar la tensión en el cátodo de la celda y por medio de un circuito comparador trazar el umbral de medición, el cual servirá como variable para obtener el estado a la salida de él, es decir, se ajusta una tensión de referencia y cuando la tensión en el cátodo supere el valor de la referencia, el comparador arrojará un nivel bajo a su salida, en caso contrario la salida del comparador estará en un nivel alto. En consecuencia, según el nivel de tensión a la salida del comparador, un conmutador analógico actuará para permitir o interrumpir la tensión en la celda, como muestra la Figura 3.

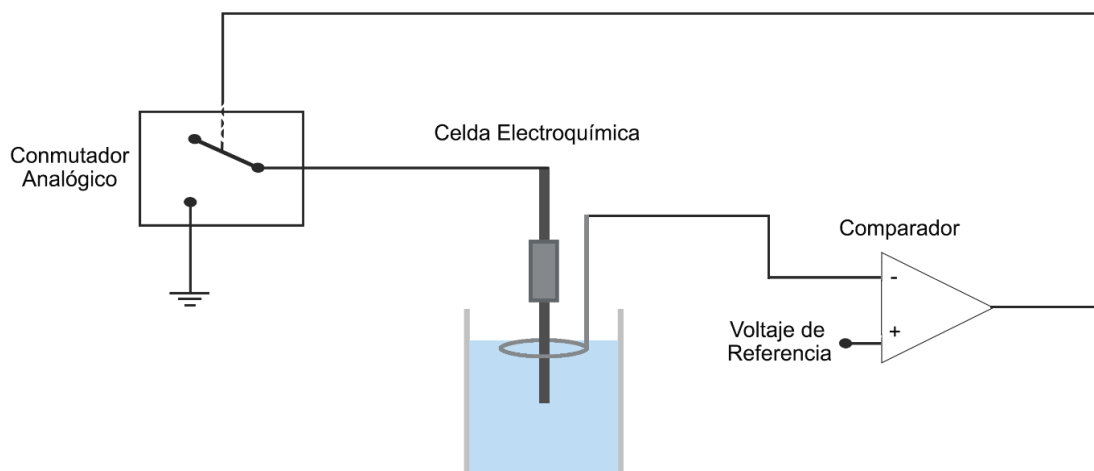


Figura 3. Sistema de control para el grabado de puntas de metal.

Ibe *et al.* (1990) proponen una topología en corriente continua para el grabado de puntas, usando un comparador y dos transistores de efecto campo (*MOSFET*) como muestra la Figura 4. Cuando la salida del comparador es baja, en los terminales de puerta de ambos transistores hay aproximadamente cero volts. En este caso, el transistor Q_2 entra en la región de corte ya que la tensión V_{GS} es cero (mirar Apéndice A. El Transistor de Efecto Campo Metal-Óxido Semiconductor (*MOSFET*)). Así, por medio del transistor Q_1 se producirá la tensión en la celda, lo cual nos indica que el grabado se está ejecutando.

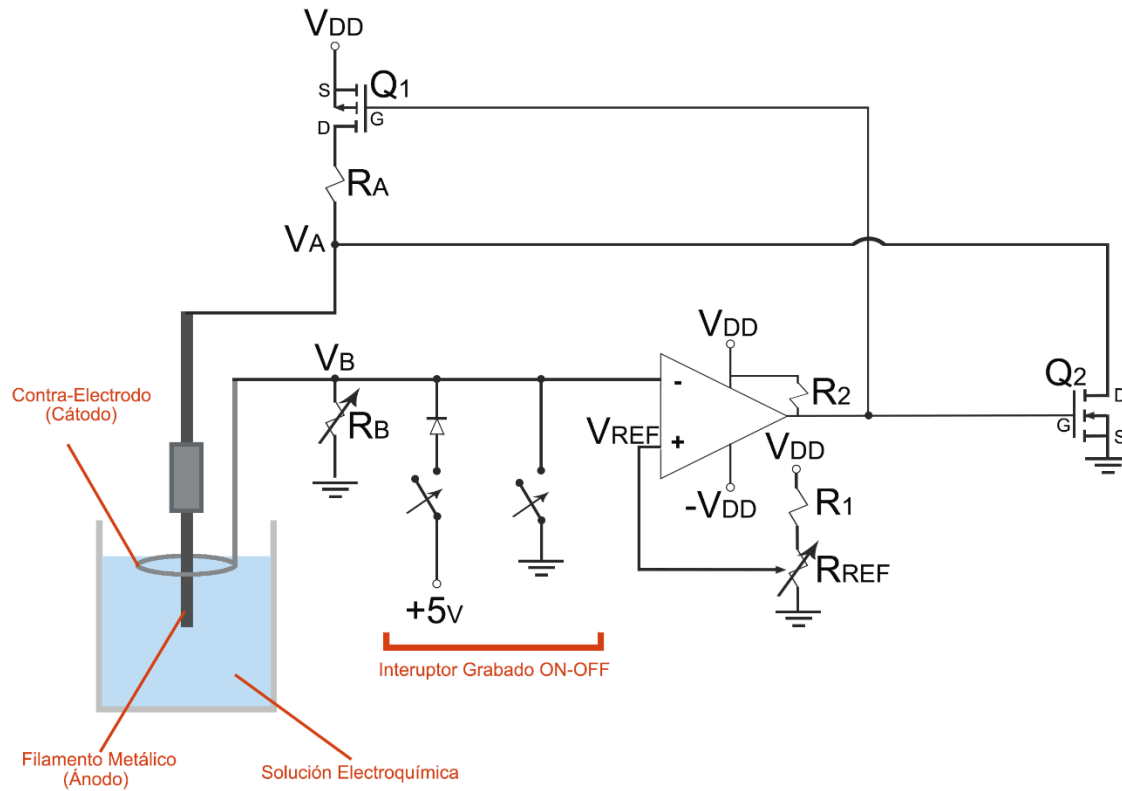


Figura 4. Circuito de control para el grabado de puntas de metal
Adaptado de (Zhang, et al, 2011)

En la topología mostrada anteriormente, la corriente en la celda I_{LOAD} , se calcula por medio de la ecuación (2)

$$I_{LOAD} = \frac{V_{DD}}{R_{ON(Q1)} + R_A + R_{LOAD} + R_B} \quad (2)$$

Donde $R_{ON(Q1)}$ es la resistencia de encendido del transistor, la cual está dada según el fabricante; R_{LOAD} , comprende la resistencia eléctrica que ofrece el electrolito y la resistencia del filamento inmerso en la solución. Debido a que cambia la geometría del hilo metálico durante el ataque electroquímico, el valor R_{LOAD} también cambia. Por otro lado, R_A que limita la corriente en la celda y R_B , que determina la diferencia de potencial entre sus electrodos, son resistencias cuyos

valores se ajustan dependiendo del material del filamento y la solución electrolítica. V_{DD} , es la tensión de alimentación del circuito.

Ahora bien, de acuerdo con la ley de Ohm, la diferencia de potencial entre los electrodos de la celda se obtiene mediante la ecuación (3):

$$V_{LOAD} = V_A - V_B = I_{LOAD} * R_{LOAD} \quad (3)$$

Donde V_A corresponde a la tensión en el ánodo (electrodo del filamento metálico) y V_B el cátodo.

Mientras el grabado progresa, el filamento será desbastado, haciendo que la resistencia en la celda aumente, como nos indica la ecuación (1). Una resistencia en la celda suficientemente grande reduce la tensión en el terminal negativo del comparador (V_B) hasta el punto que alcance la tensión de referencia (V_{REF}), cuando esto ocurre la salida del comparador cambiará de estado. En este caso, existirá V_{DD} volts a la salida, llevando al transistor $Q1$ a la región de corte y logrando así que la tensión en la celda se anule y con esto el grabado habrá terminado.

Es importante realizar un ajuste de la tensión de referencia (V_{REF}) relativamente cerca a la tensión de descenso (V_B). Sin embargo, al ajustar V_{REF} demasiado alto, se producirá un apagado prematuro del circuito, lo que resultaría en un tallado incompleto. Pero no es un resultado definitivo ya que el grabado electroquímico puede reanudarse y seguir tallando luego de ajustar un V_{REF} más adecuado. Por otro lado, la configuración demasiado baja de V_{REF} da lugar a un sobretallado lo que ocasionaría una geometría roma en el ápice del filamento tallado. Aunque es difícil saber de antemano el voltaje de caída exacto, la misma cantidad de alambre en la solución podría mantener la caída de voltaje relativamente constante, (Ibe, *et al*, 1990).

2. Análisis e Interpretación de Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados para la obtención de puntas metálicas con el apoyo de un circuito de control.

2.1. Descripción del circuito de control

Para el esquema del circuito mostrado en la Figura 4, se utilizaron dispositivos electrónicos que entre sus características de funcionamiento tienen un tiempo de repuesta apropiado para el fin del circuito de control. Se utilizó el integrado LM311 como comparador de voltaje de alta velocidad, el cual tiene un tiempo de respuesta alrededor de 150 [ns] y un voltaje de *offset* a la entrada máximo de 7.5 [mV]. Además, se utilizaron dos transistores: un transistor canal *p*, BS250 (*Q1*) y el transistor canal *n*, 2N7000 (*Q2*). En la Tabla 1 se especifica el tiempo de encendido y apagado de cada transistor de acuerdo con los parámetros de prueba ajustados por el fabricante. Estas características se consideran dado el interés en el tiempo que tarda el circuito en conmutar, es decir, el '*cutoff time*' o el tiempo que tarda en caer la tensión en el cátodo justo en el momento que se desprende la porción de alambre sumergida en la solución. También, de la ecuación (2) es evidente que la resistencia de encendido $R_{DS(ON)}$ del transistor Q_1 es una variable que afecta la tensión en la celda electroquímica.

Tabla 1. Características de los transistores según la hoja de datos

Transistor	$R_{DS(ON)}$	t_{on}	t_{off}
(<i>Q1</i>) Canal <i>p</i> BS250	3.5 Ω	5 ns	25 ns
(<i>Q2</i>) Canal <i>n</i> 2N7000	5 Ω	10 ns	10 ns

En el escenario en el cual operó el circuito de control, con valores reportados en la Tabla 2, fue calculado el tiempo que tardó en caer a cero volts el valor de tensión en el cátodo de la celda electroquímica (V_B). En la Figura 5 se muestra un tiempo de corte aproximado de 140 ns . Los datos fueron registrados mediante el osciloscopio *Fluke 199B Scopemeter 200 MHz*.

Tabla 2. Valores de parámetros y elementos utilizados en el circuito.

Elemento	Valor
R_A	50Ω
R_B	Ajustable
R_1	$12 \text{ k } \Omega$
R_2	$2.2 \text{ k } \Omega$
R_{REF}	Ajustable
V_{DD}	12 V

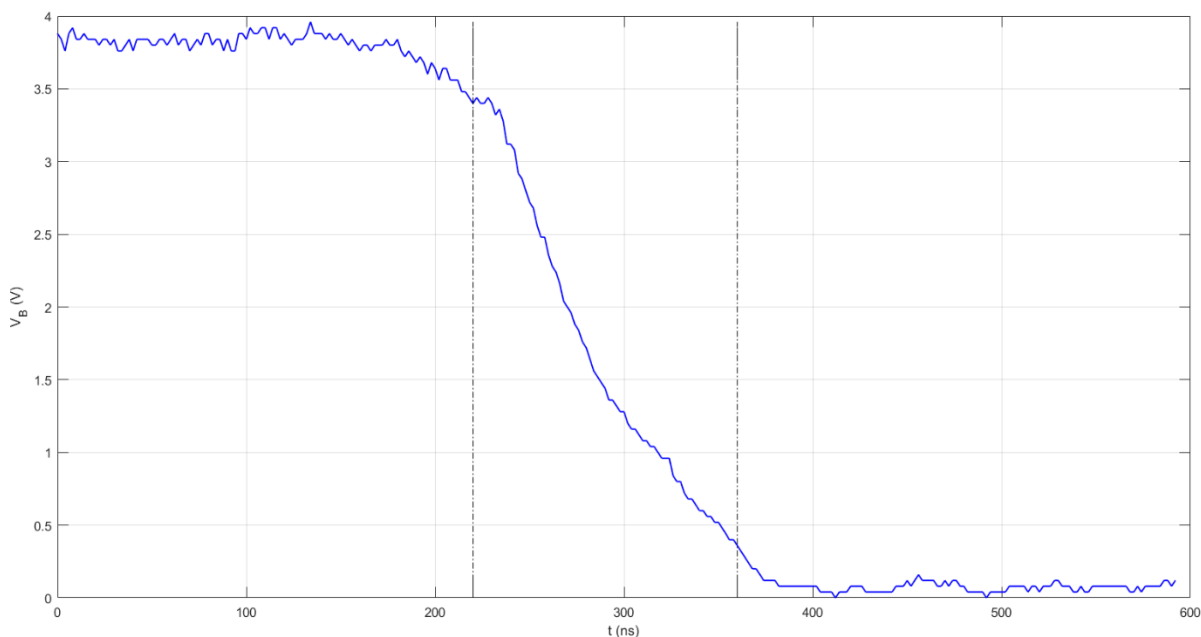


Figura 5. Tensión en el cátodo de la celda (V_B) [V] versus tiempo [ns]

Con el fin de desplegar algunos valores que son de interés para este trabajo, se implementó la conexión de una pantalla *LCD*^{ix} de 16x2, la cual nos muestra la tensión de referencia y la tensión a la salida del comparador. La primera es una variable muy importante, porque como se mencionó, esta tensión es el umbral al cuál queremos que baje la tensión en el cátodo para interrumpir el proceso. Y el valor de tensión a la salida del comparador nos da una idea del estado en el que se encuentra el proceso de tallado, pues la existencia de aproximadamente 0 [V] significa un tallado en ejecución y un valor de 12 [V] la finalización de éste. Además, se dispone de un visualizador diodo emisor de luz (*LED*) y un sistema de audio (*buzzer*) para señalar el cambio de estado del circuito.

En la Figura 6 se muestra el esquema de la conexión general del prototipo y en la Figura 7 la implementación del circuito de control en una placa impresa; que consta del circuito de grabado, propósito fundamental de este trabajo, y la conexión de la pantalla *LCD* al microcontrolador *ARDUINO*[®].

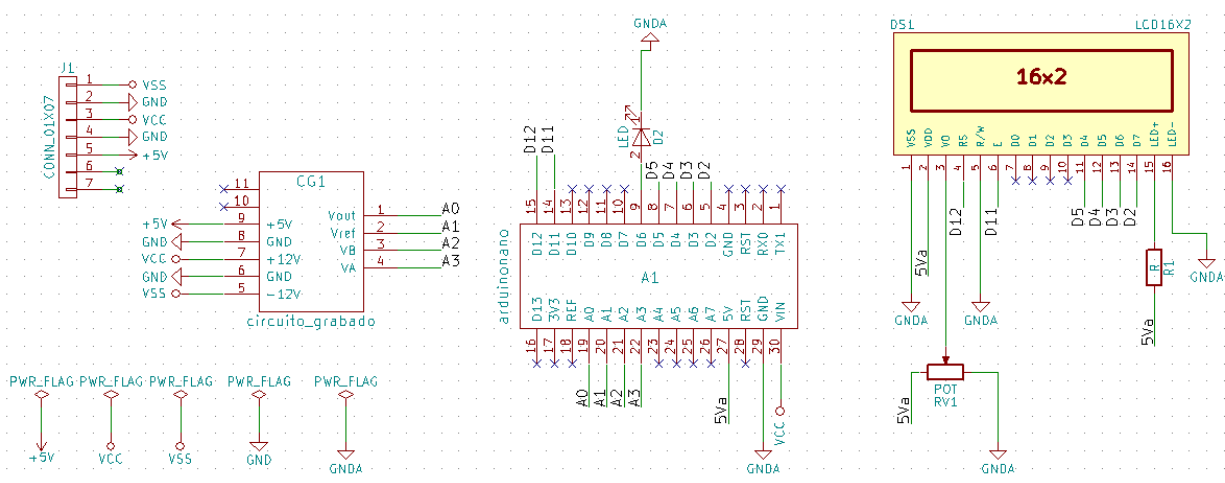


Figura 6. Esquema general del prototipo

^{ix} Liquid Crystal Display

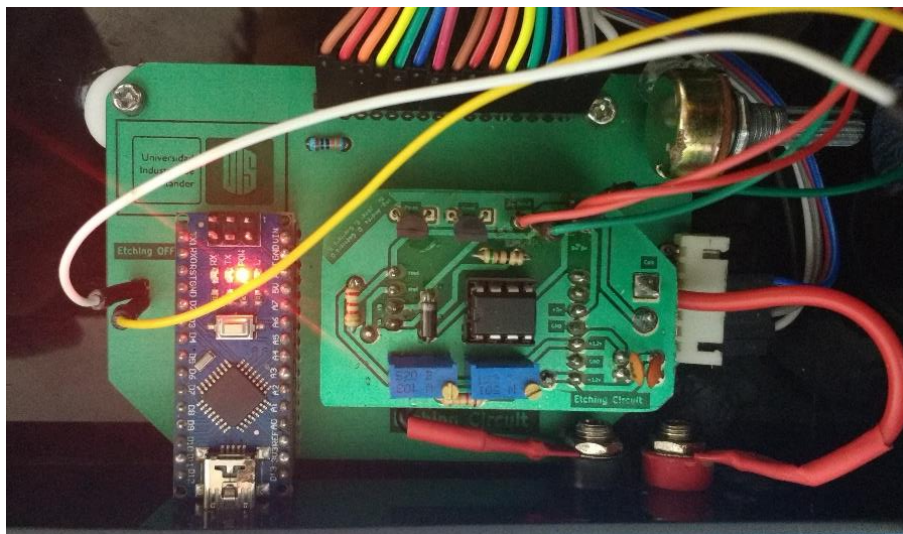


Figura 7. Implementación del circuito de control en una placa impresa.

2.2. Grabado electroquímico de hilos de plata

En el grabado electroquímico de puntas metálicas se utilizó un filamento de 0.7 mm de diámetro, constituido por una aleación de plata con proporción cercana al 80 *Wt%* (porcentaje en peso), 10 *Wt%* de aluminio y presencia de algunos otros dopantes como cobre y magnesio; nótese la presencia de oxígeno, característico de la agresión del ambiente al metal y cloro por el contacto con la piel del operario, típico de la manipulación del filamento sin guantes de nitrilo. La Figura 8 muestra la composición elemental del filamento proporcionada por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (*EDS*)^x y en la Tabla 3 se especifica el porcentaje en peso (*Wt%*) de los elementos presentes en el hilo metálico.

^x *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*.

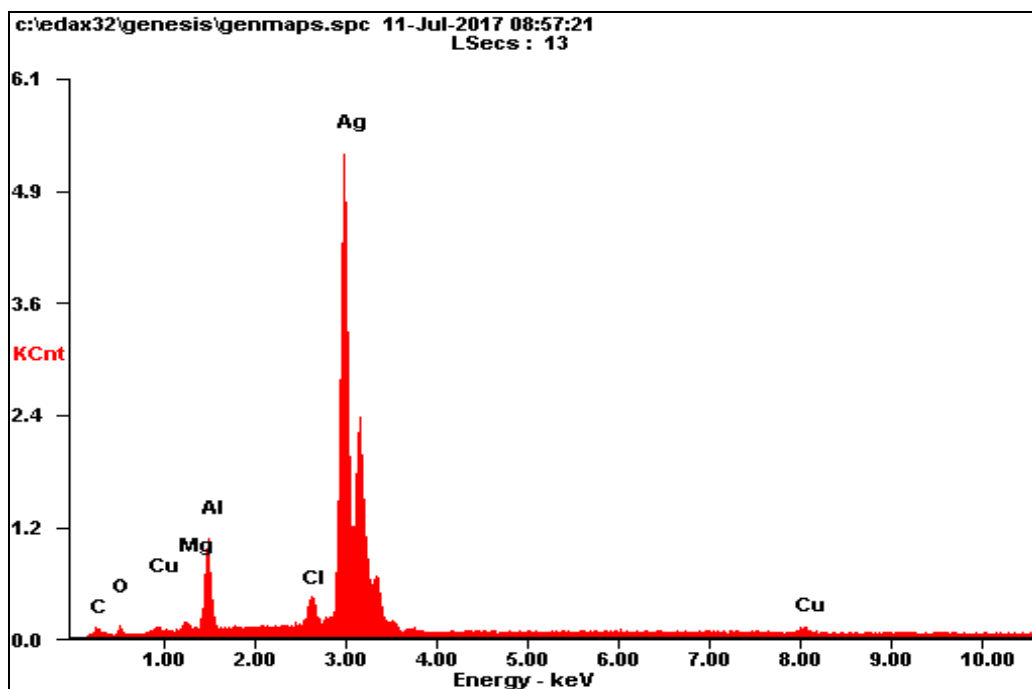


Figura 8. Composición del filamento metálico

Tabla 3. Composición elemental (promedio) de un filamento tallado de acuerdo a EDS.

Elemento	Wt%
C (K)	2.22
O (K)	4.25
Mg (K)	1.28
Al (K)	8.23
Cl (K)	0.85
Ag (L)	80.70
Cu (K)	2.44

Por otro lado, la celda electroquímica consta de dos electrodos: el hilo de plata con las características mencionadas, constituyendo el electrodo de trabajo (ánodo), y una lámina metálica con dimensiones $3.5\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$, como el contra-electrodo (cátodo), ver Figura 9.

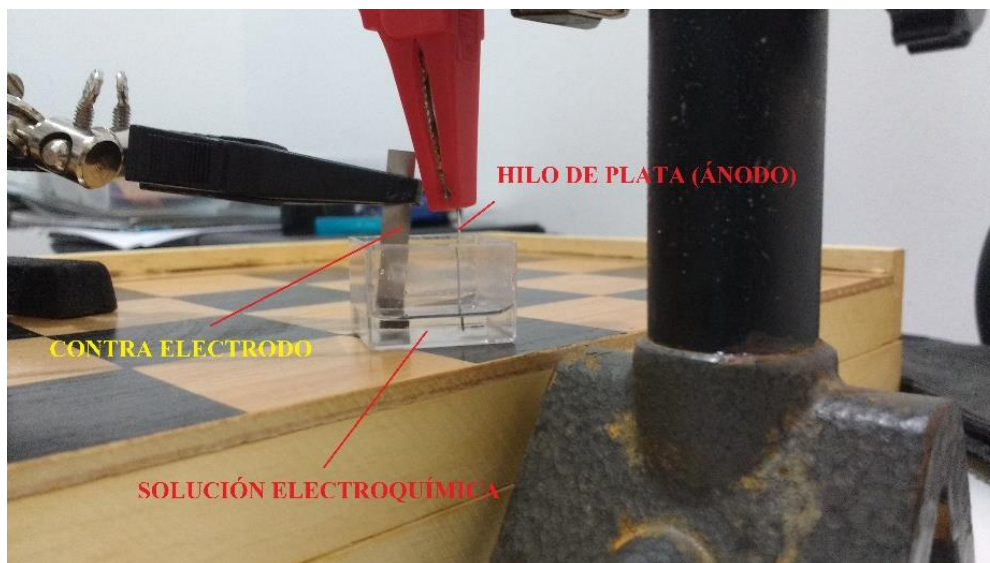


Figura 9. Filamento metálico (ánodo) y lámina metálica (cátodo) sumergidos en la solución electroquímica.

El hilo de plata se colocó en un riel micrométrico accionado por una perilla manual. La celda se conecta al circuito de control mediante bornes en forma de banana, ver Figura 10.

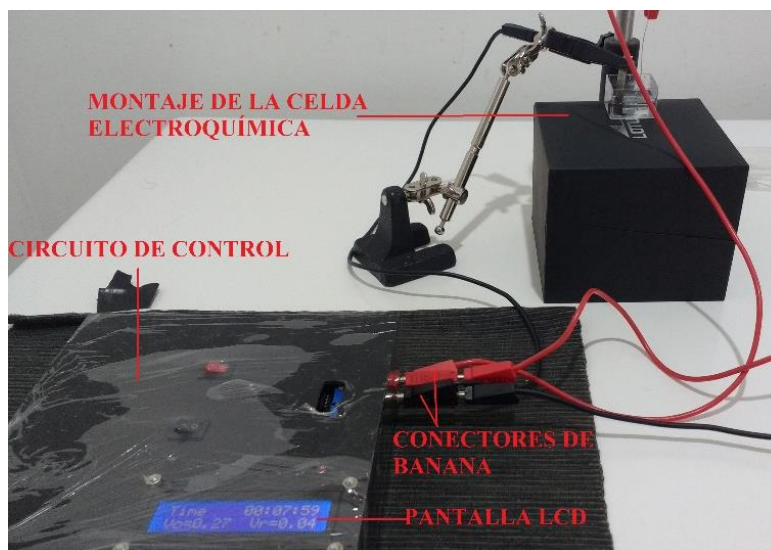


Figura 10. Conexión de la celda electroquímica al circuito de control.

El hilo de plata y el contra-electrodo fueron introducidos en solución de ácido perclórico concentrado al 70% ($HClO_4$) y metanol (CH_4O) y sometidos a una diferencia de potencial entre

ellos cercana a los 2 [V]. Específicamente, se utilizaron 5 ml de este electrolito, con una relación (1:4) para el tallado de los filamentos metálicos. Para verter la cantidad deseada de cada una de las sustancias químicas se utilizó una pipeta automática, ver Figura 11.

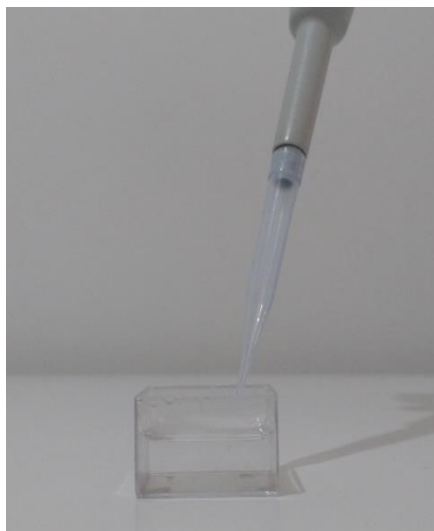


Figura 11. Preparación de la solución electroquímica con una pipeta automática.

Al grabar electroquímicamente estos filamentos se consideró la reproducibilidad de la geometría de la punta y se verificó el efecto de algunos parámetros críticos en el tallado con la asistencia del circuito de control, entre otros: longitud de filamento inmerso y voltaje de referencia (V_{REF}) del circuito.

En las imágenes *SEM*^{xi} es evidente el efecto del valor de tensión V_{REF} en la geometría de la punta. En particular, en la Figura 12 (a) se muestra el resultado correspondiente a un exceso de grabado para un voltaje de referencia cercano a los 75 [mV]. En contraste, la Figura 12 (b) exhibe un grabado incompleto, cuando se establece un valor V_{REF} cercano a los a 4.3 [V]. Cuando la tensión superficial presente en la interfaz (aire-filamento-electrolito) disminuye, hasta el punto que

^{xi} *Scanning Electron Microscope (Fabricante Fei Quanta feg esem). Lab. Microscopía-UIS*

el peso de la porción de plata sumergida en la solución supere dicha tensión, esta porción caerá. Sin embargo, si ocurre un sobre-grabado, el material en el extremo de la punta puede doblarse. Como consecuencia, se formará una punta embotada o de perfil romo, Figura 12(a), “este fenómeno ocurre con más frecuencia cuando se sumerge una gran cantidad de filamento metálico en la solución” (Ibe, *et al.*, 1990).

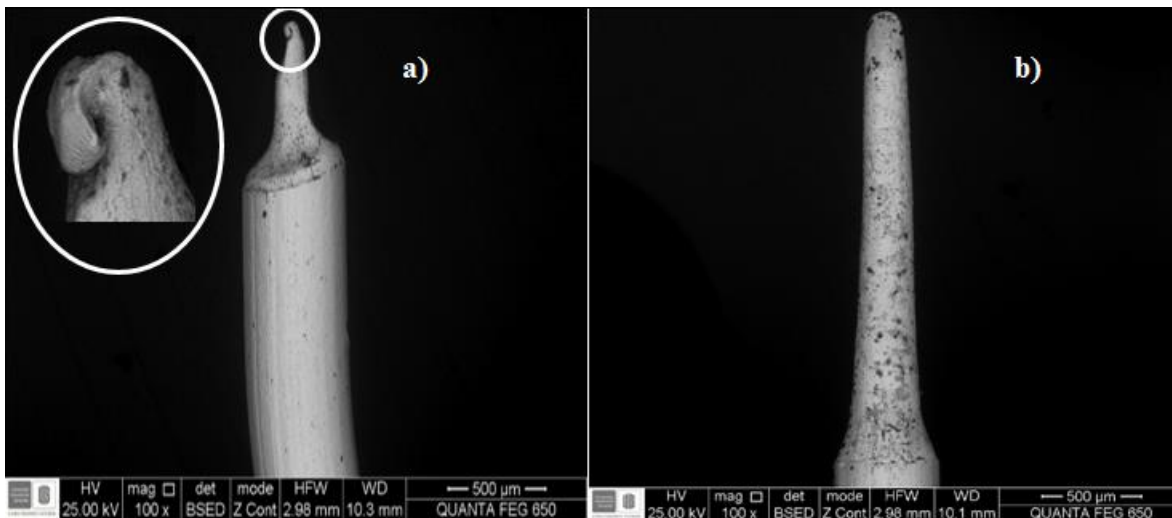


Figura 12. Imágenes SEM de un filamento de plata grabado electroquímicamente con voltajes de referencia de: a) 70 [mV]^{xii} b) 4.3[V]

Sin embargo, es posible encontrar un rango apropiado y estrecho para V_{REF} que minimice la formación de rizos y resulte en un perfil cónico, semejantes al mostrado en la Figura 13 a-c. Las tres imágenes corresponden a puntas diferentes, pero evidencian un margen aceptable de reproducibilidad del filamento tallado, lo cual demuestra el importante efecto del circuito de control al ajustar V_{REF} .

^{xii} El recuadro corresponde a una escala 10 veces mayor

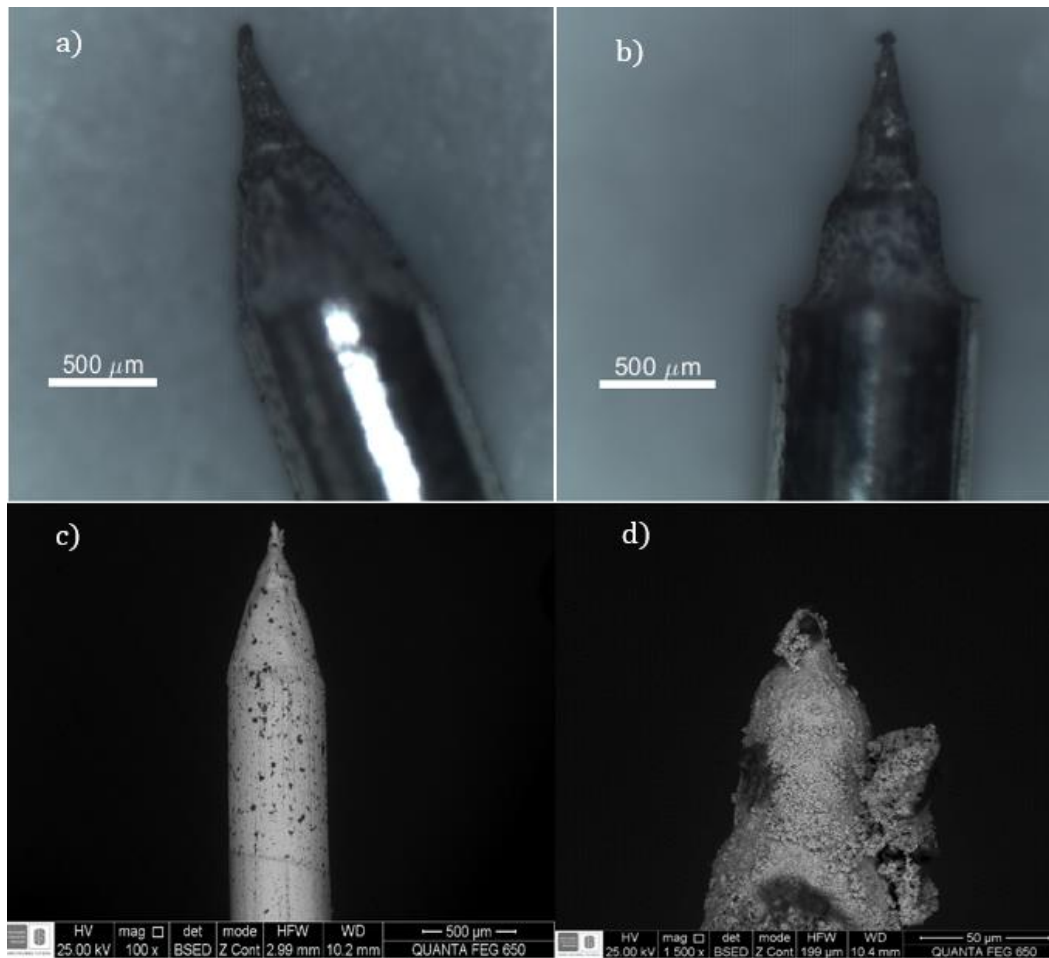


Figura 13. En a) y b) imágenes por microscopía óptica de un filamento de plata grabado electroquímicamente con voltaje de referencia cercano a 1.9 [V]. Mayor detalle en la imagen SEM de una punta similar en c) y en escala aumentada 10 veces d).

3. Conclusiones

- Se diseñó e implementó un circuito que permite el control del proceso de tallado de filamentos metálicos, particularmente hilos de plata en aleación. El tiempo de corte del circuito se determinó cercano a los 140 *ns*, lo cual está conforme con reportes en la literatura.
- Los experimentos de grabado electroquímico fueron conducidos manteniendo una misma profundidad de inmersión del filamento, esto resultó en puntas reproducibles de acuerdo a las imágenes de microscopía óptica y electrónica.
- Para diferentes voltajes de referencia se observó el acabado de los filamentos de plata. Valores altos de este voltaje resultan en un proceso de ataque electroquímico incompleto; contrariamente, valores muy bajos de voltaje de referencia llevan a la obtención de puntas romas. Sin embargo, se encontró un rango de voltajes (cercano a los 1.9 V) que produce puntas cónicas.

Referencias Bibliográficas

- Ahm, Doo-In Kim, & Hyo-Sok. (2002). Etching voltage control technique for electrochemical fabrication of scanning probe microscope tips. *Review of Scientific Instruments*.
- Behzad, R. (2001). *Design of Analog CMOS integrated Circuits*. McGraw-Hill.
- Bryant, P. J., Kim, H. S., Zheng, Y. C., & Yang, R. (1987). Technique for Shaping Scanning Tunneling Microscopy Tips. *Review of Scientific Instruments*.
- Chen, H., Xiao, W., Wu, X., Yang, K., & Gao, H.-J. (2014). Electrochemically etched Ni tips in a constant-current mode for spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology*.
- Guise, O. L., Ahner, J. W., Jung, M.-C., Goughnour, P. C., & Yates, J. T. (2002). Reproducible Electrochemical Etching of Tungsten Probe Tips. *Nano Letters*, 191-193.
- Hobara, R., Yoshimoto, S., & Hasegawa, S. (2007). Dynamic electrochemical-etching technique for tungsten tips suitable for multi-tip scanning tunneling microscopes. *Journal of Surface Science and Nanotechnology*.
- Hodgson, P. A., Wang, Y., Mohammad, A., & Kruse, P. (2013). Electrochemical etching of silver tips in concentrated sulfuric acid. *Review of Scientific Instruments*.
- Ibe, J. P., Bey Jr, P. P., Brandow, S. L., Brizzolara, R. A., Burnham, N. A., Dilella, D. P., . . . Colton, R. J. (1990). On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*.
- Ju, B.-F., Chen, Y.-L., & Ge, Y. (2011). The art of electrochemical etching for preparing tungsten probes with controllable tip profile and characteristic parameters. *Review of Scientific Instruments*.
- Khan, Y., Al-Falih, H., Zhang, Y., Khee Ng, T., & Ooi, B. S. (2012). Two-step controllable electrochemical etching of tungsten scanning probe microscopy tips. *Review of Scientific Instruments*.
- Kulawik, M., Nowicki, M., Thielsch, G., Cramer, L., Rust, H. P., & Freund, H. J. (2003). A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors. *Review of Scientific Instruments*.
- Li, M., Lv, R., Huang, S., Dai, Y., Zeng, Z., Wang, L., & Ren, B. (2016). Electrochemical fabrication of silver tips for tip-enhanced Raman spectroscopy assisted by a machine vision system. *Raman Spectroscopy*.
- Maohua Li, Ruiqi Lv, b Shengchao Huang, Yinzheng Dai, Zhicong Zeng, Lei Wang, & Bin Ren. (2016). Electrochemical fabrication of silver tips for tip-enhanced Raman spectroscopy assisted by a machine vision system. *Journal of Raman Spectroscopy*.

- Matthew M., Jobbins, Raigoza, A. F., & Kandel, S. A. (2012). Circuit design for direct current and alternating current electrochemical etching of scanning probe microscopy tips. *Review of Scientific Instruments*.
- Melmed, A. J. (1991). The art and science and other aspects of making sharp tips. *Journal of Vacuum Science & Technology B*.
- Nicklaus, M. (2014). *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Nanoelectronics*.
- Ren, B., Picardi, G., & Pettinger. (2004). Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching. *Review of Scientific Instruments*.
- Sasaki, S. S., Perdue, S. M., Rodriguez Perez, A., Tallarida, N., Majors, J. H., Apkarian, V. A., & Lee, J. (2013). Automated electrochemical etching and polishing of silver scanning tunneling microscope tips. *Review of Scientific Instruments*.
- Sedra, A. S., & Smith, K. C. (1998). *Circuitos Microelectrónicos* (Cuarta Edición ed.). Toronto: McGraw-Hill.
- Skoog, D., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (Quinta edición ed.). Madrid, España: Mc Graw-Hill.
- Valdivieso Mosquera, A. F. (2015). *Tallado químico de puntas a partir de fibras ópticas e hilos de plata (Ag) para nano-Raman (TERS)*. Bucaramanga.
- Zhang, C., Gao, B., Chen, L. G., Meng, Q. S., Yang, H., Zhang, R., . . . Dong, Z. C. (2011). Fabrication of silver tips for scanning tunneling microscope induced luminescence. *Review of Scientific Instruments*.

Apéndices

Apéndice A. El Transistor de Efecto Campo Metal-Óxido Semiconductor (MOSFET)

En este caso nos interesa analizar el comportamiento de un transistor MOSFET de tipo enriquecimiento^{xiii}. Para ello se aplica una tensión entre los terminales de puerta- fuente y drenofuente (v_{GS} y v_{DS}). Este circuito se puede utilizar para medir las curvas características i_D-v_{DS} , medida cada una, a un v_{GS} constante.

Las curvas características de la figura indican que hay tres regiones distintas de operación: la región de corte, la región de triodo y la región de saturación. Esta última se utiliza si el MOSFET debe operar como amplificador. Para operar como interruptor, se utilizan las regiones de corte y triodo (Sedra & Smith, 1998). (Para nuestro estudio hablaremos únicamente de la región corte-triodo.)

El dispositivo está en corte cuando $v_{GS} < V_{th}$ ^{xiv}. Para operar un MOSFET en la región de triodo, primero debemos inducir un canal

$$v_{GS} \geq V_{th} \text{ (canal inducido)}$$

Y luego mantener v_{DS} lo suficientemente pequeño para que el canal permanezca continuo. Como se observa en la Figura 14.

^{xiii} Se refiere a que no existe canal entre drenofuente y fuente del transistor. Para crear el canal es necesario que $v_{GS} \geq V_{th}$

^{xiv} La tensión de umbral o “*threshold*” es el mínimo necesario que existe entre puerta y fuente ($v_{GS(th)}$) para crear el canal y permitir el paso de corriente entre drenofuente y fuente. (Behzad, 2001)

Esto se logra al asegurar que:

$$v_{GD} > V_{th} \text{ (canal continuo)}$$

$$v_{DS} \leq v_{GS} - V_{th} \text{ (canal continuo)}$$

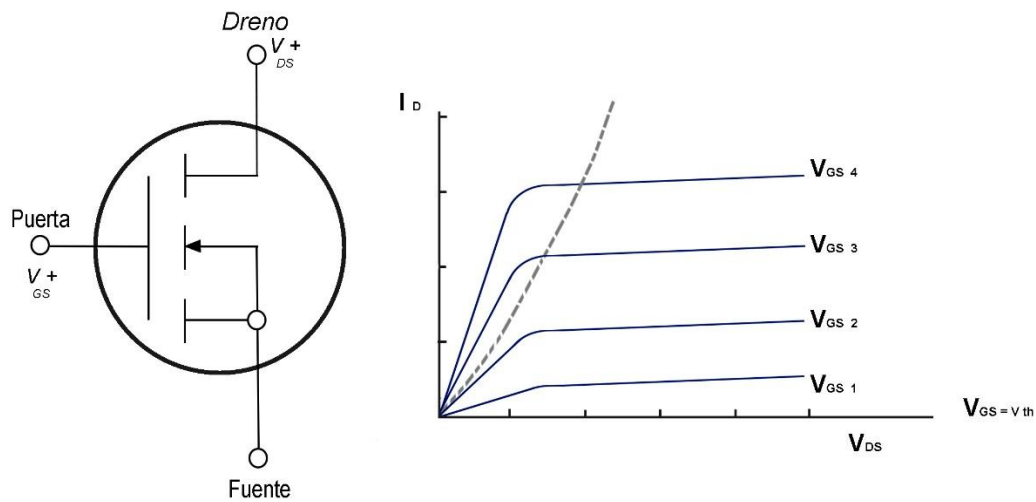


Figura 14. Curvas características del transistor MOSFET

En la región de triodo, las curvas características $i_D - v_{DS}$ se pueden describir mediante la relación de la siguiente ecuación

$$i_D = k'_n \frac{W}{L} \left[(v_{GS} - V_t) v_{DS} - \frac{1}{2} v_{DS}^2 \right] \quad (4)$$

Donde $k'_n = \mu_n C_{ox}$ es el parámetro de transconductancia del proceso (su valor está determinado por la tecnología de fabricación). Si v_{DS} es suficientemente pequeño de modo que podamos despreciar el término v_{DS}^2 de la ecuación 4. Entonces:

$$i_D \cong k'_n \frac{W}{L} [(v_{GS} - V_t) v_{DS}] \quad (5)$$

Esta relación lineal representa la operación del transistor MOS como una resistencia lineal r_{DS} .

$$r_{DS} \equiv \frac{v_{DS}}{i_D} = \left[k'_n \frac{W}{L} (v_{GS} - V_t) \right]^{-1} \quad (6)$$

Cuyo valor está controlado por v_{GS} .

Ahora debido a que el MOSFET no es ideal, este no puede cambiar de un estado a otro de forma instantánea, es decir, posee un tiempo de retardo entre la conmutación. Dada por los siguientes parámetros:

- Tiempo de retraso de encendido (t_{don})
- Tiempo de subida (t_r)
- Tiempo de retraso de apagado (t_{doff})
- Tiempo de bajada (t_f)

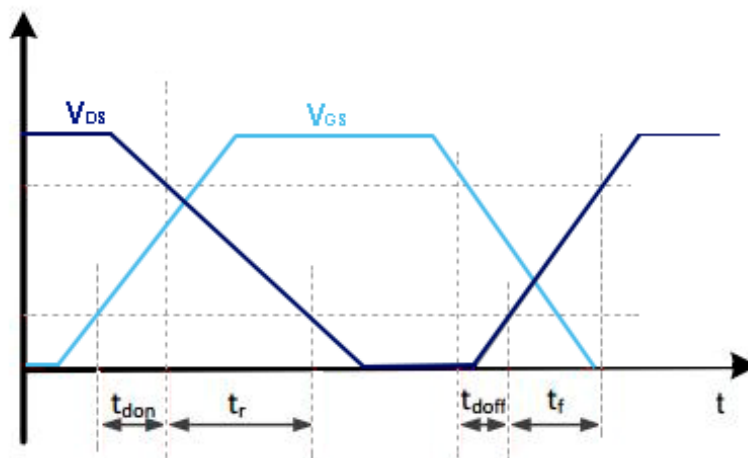


Figura 15. Tiempo de conmutación del MOSFET

Estos valores y otros más como: resistencia en conducción, máxima corriente que puede circular por el dreno, tensión umbral, tensión máxima, entre otros, se encuentran en la hoja de datos de cada transistor dada por el fabricante.