

YASUSHI KOCHINDA

Bacharel em Física

Universidade Estadual de Londrina - 1987

FABRICAÇÃO DE PONTAS DE TUNGSTÊNIO E OURO PARA A MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO

Este exemplar corresponde à redação final da tese

defendida por YASUSHI KOCHINDA

Julgadora em 01 03 94 pela Comissão

[Assinatura]

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia de
UNICAMP como requisito parcial
para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA
ELÉTRICA

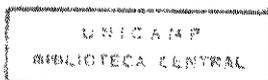
Orientador: Prof. Dr. V. Baranauskas ^{1A}

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica

Faculdade de Engenharia Elétrica

Universidade Estadual de Campinas

- MARÇO - 1994



9410330

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à professora Cecília A. Carvalho Zavaglia pelo fornecimento do fio de ouro (99% de pureza aproximadamente), ao professor Sérgio Tonini Button por ter trefilado o fio para o diâmetro adequado e à Rita Helena B. Jacon que tirou as fotomicrografias no SEM. Todos da Faculdade de engenharia mecânica da UNICAMP.

Gostaria também de agradecer aos colegas Cesar R. Rodrigues e Nivaldo A. Parizotto que me ajudaram com a operação do MTE, aos professores Ioshiaki Doi e Alfredo Carlos Peterlevitz que auxiliaram fornecendo materiais, comentários e incentivos ao trabalho, à Edna Servidone que me ajudou a resolver problemas diversos e o desenhista Airton Ramos que produziu os desenhos necessários.

RESUMO

Com o invento do microscópio de tunelamento, surgiu a necessidade do afinamento de agulhas a níveis atômicos. Esta preocupação, antiga para alguns cientistas, apareceu na década de 30 quando foi inventado o microscópio de emissão iônica (FIM), que também empregavam agulhas micrométricas (fixas). Neste sentido existem vários trabalhos publicados, relacionados com a fabricação e polimento de pontas. A maioria dos métodos utilizam a corrosão eletrolítica para a usinagem inicial e o posterior polimento com métodos mais sofisticados como usinagem iônica, oxidação a altas temperaturas seguido de remoção de óxido por recozimento no vácuo e controlado com "FIM", deposição de átomos de tungstênio por CVD induzido por feixe de elétrons e outros métodos.

Neste trabalho procuramos desenvolver métodos simples para a fabricação e polimento de pontas que pudessem ser realizadas dentro das possibilidades limitadas do nosso laboratório. Escolhemos dois tipos de materiais para as pontas, tungstênio e ouro.

Para a fabricação de pontas de tungstênio foi utilizado o método de fabricação por corrosão eletroquímica em solução de KOH dissolvido em água. Para o polimento, foi utilizado um polimento puramente químico, com solução de $\text{HF}(27\%)\text{HNO}_3(16\%)\text{H}_2\text{O}$.

Para a produção de agulhas de ouro foram desenvolvidos vários métodos:

i- Usando um método semelhante àquele utilizado para a fabricação de pontas de tungstênio, mas com a peça de plástico muito menor, aproximadamente 3mm de comprimento, e utilizando a ponta que se forma acima da corrosão. O eletrólito utilizado foi $\text{HF}(28\%)\text{HNO}_3(16\%)\text{H}_2\text{O}$

ii- Este método consiste em fazer a corrosão utilizando a mesma esquema do método anterior, mas eliminando a peça de plástico e mergulhando aproximadamente 3mm do fio na solução.

iii- Neste método a ponta é produzida com a mesma esquema do método (i) acima utilizando como eletrólito $\text{HNO}_3(10\%)\text{H}_2\text{O}$ e depois, quebra com um aparelho de ultrassom.

iv- Este último método utiliza a mesma esquema do método (ii) e o eletrólito utilizado no método anterior. Aqui também são necessárias duas etapas: primeiro se aplica uma tensão positiva no fio de ouro para fazer a corrosão e depois a polaridade é invertida para eliminar o óxido que cobre a ponta.

Segundo nosso melhor conhecimento, tanto o polimento químico do W quanto os processos de fabricação das pontas de Au, pelos métodos descritos na presente tese, não foram ainda publicados na literatura.

CONTEÚDO

CAPÍTULO 1

O MICROSCÓPIO DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS (MTE)

- I- INTRODUÇÃO
 - I.A- HISTÓRICO DE SEU DESENVOLVIMENTO I-1
 - I.B- PRINCÍPIO BÁSICO DO MICROSCÓPIO DE TUNELAMENTO I-2
- II- DESENVOLVIMENTO I-3
- III- TEORIA
 - III.A- INTRODUÇÃO I-6
 - III.B- CORRENTE DE TUNELAMENTO I-7
 - REFERÊNCIAS I-10

CAPÍTULO II

FABRICAÇÃO DE PONTAS DE TUNGSTÊNIO POR CORROSÃO ELETROQUÍMICA

- I- INTRODUÇÃO II-1
- II- DETALHES EXPERIMENTAIS II-3
- III- PARTE EXPERIMENTAL
 - III.A- CORROSÃO ELETROQUÍMICA II-4
 - III.B- AFINAMENTO QUÍMICO DAS PONTAS DE TUNGSTÊNIO II-11
- IV- RESULTADOS II-15
 - REFERÊNCIAS II-38

CAPÍTULO III

FABRICAÇÃO DE PONTAS DE OURO

- I- INTRODUÇÃO III-1
- II- ELETROQUÍMICA III-1
- III- MÉTODO EXPERIMENTAL III-3
- IV- RESULTADOS E CONCLUSÕES III-5
 - REFERÊNCIAS III-24

CAPÍTULO IV

- CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS IV-1

CAPÍTULO I

O MICROSCÓPIO DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS (MTE)

I- INTRODUÇÃO

I.A- Histórico de seu desenvolvimento.

* Ernst Abbe 100 anos atrás: "A difração da luz limita a observação de objetos menores que a metade do comprimento de onda da luz utilizada". Esta afirmação de Abbe escondia o fato de ser válida somente para campos distantes, mas não para campos próximos.

* Em 1956 J.A.O'Keefe do US Army Mapping Service: Propôs um microscópio onde a luz era transmitida por um orifício de diâmetro menor do que o comprimento de onda da luz. A luz transmitida através do objeto ou refletida por ele através do orifício possibilitaria fazer o mapeamento de sua imagem ponto a ponto, desde que fosse possível construir um dispositivo mecânico para o deslocamento do orifício sobre a amostra com esta precisão, mas cuja tecnologia não existia na época.

* 1972 Eric Ash - University College - Londres. Demonstrou que o princípio de O'Keefe era viável, utilizando microondas de 3 cm de comprimento de onda e fazendo uma imagem com uma resolução de 0,15 mm, ou seja, dois centésimos do comprimento de onda da radiação utilizada.

* 1972 Russell D.Young - National Bureau of Standards - construiu o Topografiner, um instrumento com cristais piezoelétricos que possibilitaram fazer imagens com resolução de nanômetros [1 nanometro (nm) é 1 bilionésimo do metro]. Do ponto de vista tecnológico seria possível também atingir a resolução atômica no Topografiner. Young desistiu de dar continuidade a este trabalho devido ao fato de seu chefe ter-lhe dito que o objetivo de seu projeto no NBS era o de fazer medidas de larguras de linhas em circuitos integrados e não o desenvolvimento de microscópios.

* 1981 Gerd Binnig e Heinrich Rohrer da IBM construíram o Microscópio de Tunelamento (STM), segundo o mesmo princípio do Topografiner e conseguiram demonstrar sua capacidade para observar átomos. Seu equipamento era muito mais sofisticado que o do Young, pois era montado flutuando sobre mercúrio líquido, em vácuo e com anéis supercondutores para amortecer as vibrações mecânicas. Binnig e Rohrer foram agraciados com o prêmio Nobel de 1986 (juntamente com o inventor do microscópio eletrônico, que estava um pouco esquecido).

* Em 1986 o mesmo Binnig, juntamente com o Quate, de Stanford e Gerber da IBM de San Jose publicaram o primeiro trabalho sobre a Microscopia de Força Atômica (AFM). A técnica de AFM mostrou posteriormente também a sua capacidade de resolução atômica em diversos tipos de materiais.

* A partir destes eventos, surgiram várias propostas de novos tipos de microscópios: para a medida de capacitâncias, temperaturas, foto-emissão, ou mesmo para fazer imagens de superfícies com luzes, como a proposta de O'Keefe. Em todos estes microscópios, a tecnologia de base é comum, ou seja, cristais piezoelétricos para a varredura de uma ponta de prova sobre a amostra. Atualmente eles passam a ser classificados como microscópios de varredura de ponta (Scanning Probe Microscopes).

I.B- Princípio básico do Microscópio de Tunelamento¹.

O microscópio de tunelamento de elétrons caracteriza superficialmente a estrutura dos materiais através da varredura de uma agulha sobre a superfície, desde a escala micrométrica até a atômica (Å).

Existem dois modos de operação:

a) Operação a corrente constante - a agulha é aproximada da superfície até que, com uma voltagem de operação conveniente (2mV - 2V), possamos medir uma corrente de tunelamento. A agulha varre a superfície por meio de um cristal piezoelétrico mantendo-se a corrente constante através da variação da distância vertical no eixo z, ou seja, mantendo o espaço entre a ponta da agulha e a superfície aproximadamente constante. A imagem é formada através do mapeamento de $z(x,y)$.

b) Operação a altura constante - a agulha varre a superfície com voltagem constante sem deslocamento no eixo z monitorando-se a corrente (I). A imagem é formada pelo mapeamento de $I(x,y)$.

Cada modo de operação tem características próprias e produz imagens complementares. O modo de operação a corrente constante foi o primeiro a ser usado e é indicado quando a superfície não é atômica e plana. A velocidade de obtenção das imagens por ambos os métodos é aproximadamente a mesma.

II- DESENVOLVIMENTO

O recente e rápido desenvolvimento do microscópio de tunelamento de elétrons (MTE) deve-se principalmente ao trabalho pioneiro de G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel e seus colaboradores no laboratório de IBM em Zürich. A figura 1 mostra um desenho esquemático de um de seus "designs" junto com imagens ampliadas da agulha e amostra.

Entretanto, o desenvolvimento do MTE foi antecipado por um aparelho similar, o "Topografiner"², desenvolvido por Russell Young, Clayton Teague e colaboradores no "National Bureau of Standards", 10 anos antes do trabalho de Binnig e seus colaboradores.

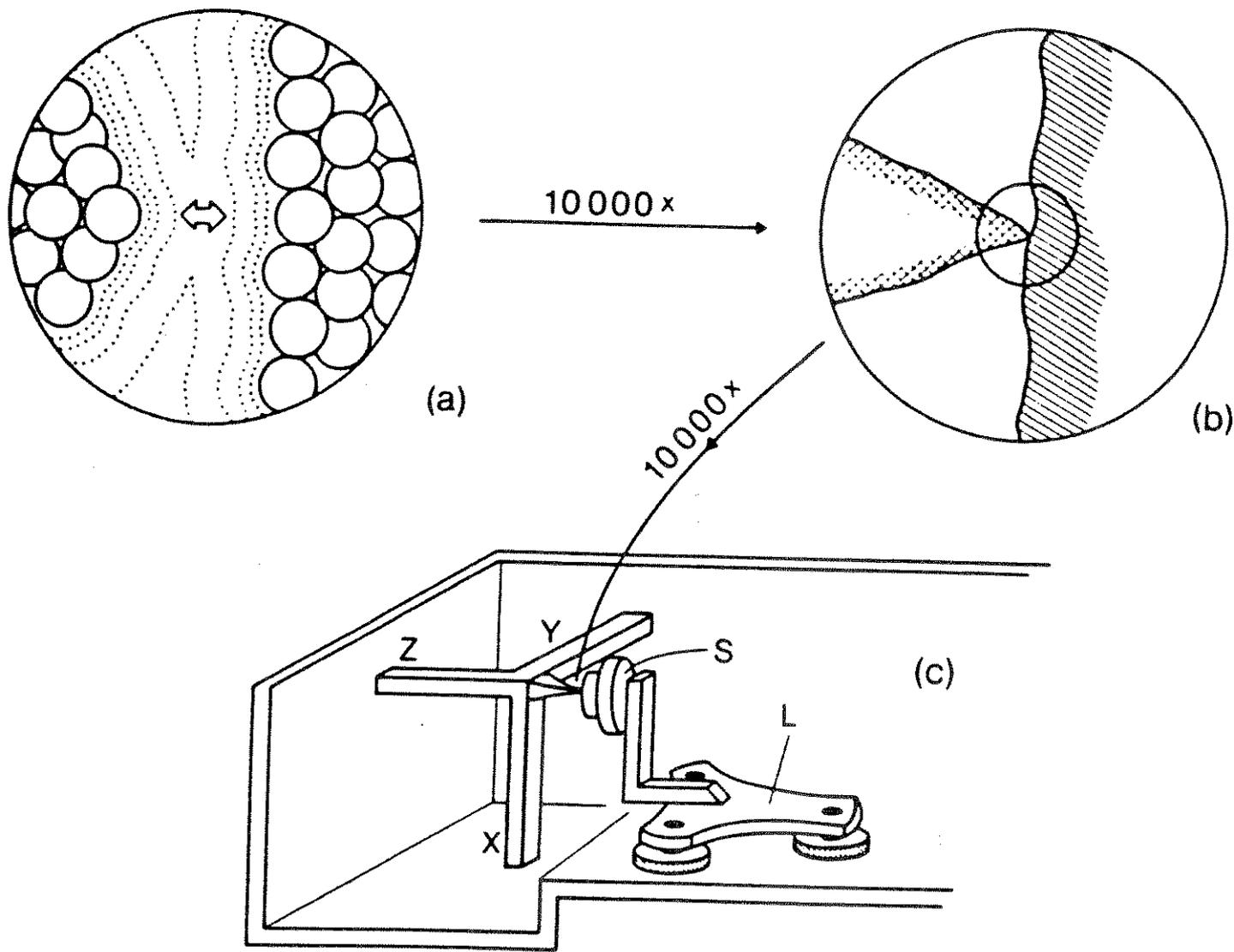


FIG. 1- Desenho esquemático do MTE projetado na IBM de Zürich¹.

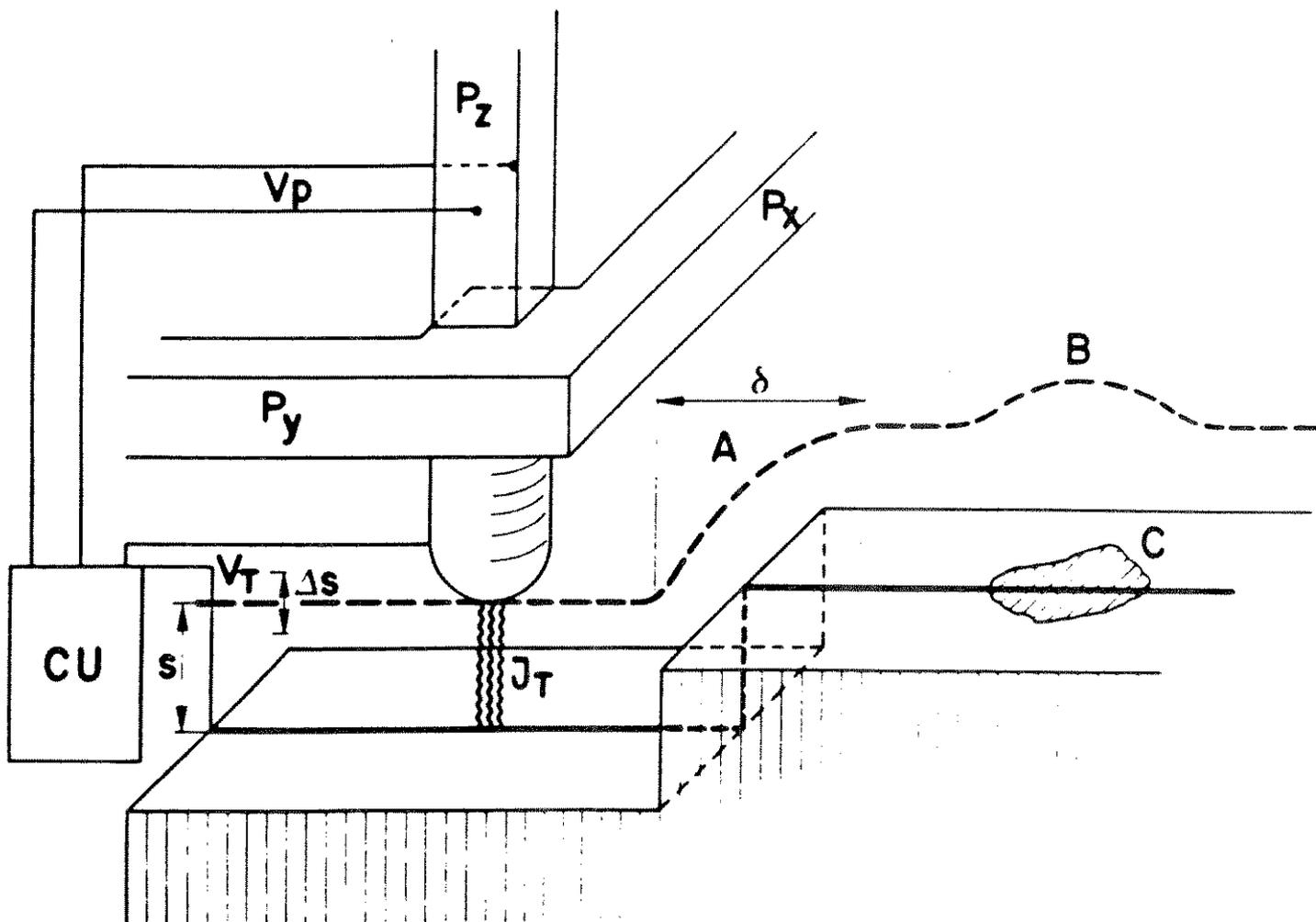


FIG.2- Princípio de operação do microscópio de tunelamento por varredura. Os cristais piezoelétricos P_x e P_y varrem a ponta de metal M sobre uma superfície. A unidade de controle CU aplica tensões apropriadas V_p ao cristal P_z para que a corrente de tunelamento J_T seja constante para tensão de tunelamento V_T constante. Para cada função trabalho constante, as tensões aplicadas nos cristais P_x , P_y e P_z , fornecem diretamente a topografia da superfície, enquanto que a variação da função trabalho causa o deslocamento na altura da agulha. A linha tracejada indica o deslocamento na altura quando a agulha está varrendo na direção y . Em (A) devido à variação na topografia e em (B) devido a um ponto de contaminação (C) com função trabalho menor³.

III- TEORIA

III.A- Introdução

À primeira impressão, as imagens fornecidas pelo MTE parecem ser simplesmente a da topografia da superfície. Este ponto de vista, embora muito simples, pode ser adequado para muitos casos³. Entretanto, com o advento da "resolução atômica" da imagem⁴, tornou-se aparente, a necessidade de melhor compreensão da teoria do MTE.

As primeiras análises³ da corrente de tunelamento e das imagens do MTE, foram baseadas por analogia com o problema do tunelamento unidimensional. Sabe-se que a corrente de tunelamento (a baixa tensão e temperatura) comporta-se como:

$$I = C \exp(-2kd) \quad [1.1]$$

onde I é a corrente, C é um constante de proporcionalidade, d é a distância entre os eletrodos e k é o constante de decaimento para funções de onda na barreira. No caso de tunelamento no vácuo, k está relacionado com a função trabalho efetiva local ϕ por

$$k = (\hbar)^{-1} (2m\phi)^{1/2} \quad [1.2]$$

onde m é a massa do elétron.

Para a função trabalho típica de 4eV, $k = 1,0\text{\AA}^{-1}$ a corrente decresce de uma ordem de grandeza quando a distância (d) é aumentada em apenas 1Å. Se a corrente é mantido constante dentro da variação de 2%, então a distância (d) permanece constante dentro da variação de apenas 0,01Å. Este fato é a base para interpretar a imagem como simplesmente um contorno de altura (d) constante acima da superfície.

Entretanto, este modelamento simples não é adequado justamente quando o MTE se torna realmente interessante. No caso de uma agulha atômica aguda

varrendo um plano de átomos no modo de operação por corrente constante, tem-se uma imagem com rugosidade da ordem de subangstron. Entretanto não fica exatamente claro qual é o valor da distância (d) na equação [1.1]. Além disso, como o tunelamento envolve estados eletrônicos que estão no nível de Fermi, o qual pode ter uma estrutura espacial complexa, nós devemos esperar que a estrutura eletrônica da superfície e da ponta tenham influência de uma forma bem mais complexa. Muitos pesquisadores tem considerado recentemente, modelamentos sofisticados que enfocam problema de forma tridimensional^{5,6}.

III.B- Corrente de tunelamento

Para separação ponta-superfície de interesse no MTE, da ordem de 4Å ou mais, a interação ponta-superfície é extremamente fraca. Como primeira aproximação, é natural calcular a corrente de tunelamento pela teoria de perturbação de primeira ordem. Em baixas temperaturas, esta corrente é dada por:

$$I \equiv \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad [1.3]$$

Esta é uma equação semi-empírica onde e é a carga do elétron, V a tensão de tunelamento, $f(E_\mu)$ a função de Fermi para elétrons na ponta, $[1 - f(E_\nu + eV)]$ é a função de Fermi para buracos na superfície, $M_{\mu\nu}$ é o elemento de matriz de tunelamento e a função delta indica que o tunelamento ocorre entre energias iguais. O elemento de matriz é simplesmente o integral de superposição das funções de onda Ψ_μ e Ψ_ν da ponta e superfície respectivamente multiplicada por $2E$ onde E é a energia do elétron. Isto dá a probabilidade de transição do elétron do estado Ψ_μ para Ψ_ν ou vice-versa.

Para encontrar o elemento de matriz, procedemos da seguinte forma:

Escrevendo a equação de Schrödinger dependente do tempo para a ponta temos⁷:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_\mu + V \Psi_\mu = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_\mu}{\partial t} \quad [1.4]$$

multiplicando por Ψ_ν^* temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi_\nu^* \nabla^2 \Psi_\mu + \Psi_\nu^* V \Psi_\mu = -\frac{\hbar}{i} \Psi_\nu^* \frac{\partial \Psi_\mu}{\partial t} \quad [1.5]$$

para a superfície temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_\nu + V \Psi_\nu = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_\nu}{\partial t} \quad [1.6]$$

multiplicando por Ψ_μ^* temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi_\mu^* \nabla^2 \Psi_\nu + \Psi_\mu^* V \Psi_\nu = -\frac{\hbar}{i} \Psi_\mu^* \frac{\partial \Psi_\nu}{\partial t} \quad [1.7]$$

subtraindo o complexo conjugado de [1.5] e fazendo a aproximação para elétron livre ($V=0$) temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\Psi_\mu^* \nabla^2 \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla^2 \Psi_\mu^*] = -\frac{\hbar}{i} [\Psi_\mu^* \frac{\partial \Psi_\nu}{\partial t} + \Psi_\nu \frac{\partial \Psi_\mu^*}{\partial t}] \quad [1.8]$$

para elétron livre (energia E), podemos escrever:

$$\Psi_\nu(r, t) = \Psi_\nu(r) \exp(iEt / \hbar) \quad [1.9]$$

$$\Psi_\mu(r, t) = \Psi_\mu(r) \exp(-iEt / \hbar) \quad [1.10]$$

o sinal (-) na segunda exponencial indica que as ondas caminham em direções opostas.

Assim o termo da direita da equação [1.8] fica:

$$-\frac{\hbar}{i} [\Psi_\mu^* \frac{\partial \Psi_\nu}{\partial t} + \Psi_\nu \frac{\partial \Psi_\mu^*}{\partial t}] = -\frac{\hbar}{i} [(\frac{iE}{\hbar}) \Psi_\mu^* \Psi_\nu + (\frac{iE}{\hbar}) \Psi_\nu \Psi_\mu^*] = -2E \Psi_\mu^* \Psi_\nu \quad [1.11]$$

e portanto:

$$\frac{\hbar^2}{2m} [\Psi_\mu^* \nabla^2 \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla^2 \Psi_\mu^*] = 2E \Psi_\mu^* \Psi_\nu \quad [1.12]$$

Integrando sobre um volume da barreira da superfície até a ponta temos:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \int [\Psi_\mu^* \nabla^2 \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla^2 \Psi_\mu^*] dV = 2E \int \Psi_\mu^* \Psi_\nu dV \quad [1.13]$$

O segundo termo é a integral de superposição das funções de onda multiplicada por 2E onde ($E=E_F+eV$). Isto dá a probabilidade de transição do elétron de um estado

para outro e é equivalente a $M_{\mu\nu}$ na equação [1.3].

Do teorema de Green temos:

$$\int [\Psi_{\mu}^* \nabla^2 \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu} \nabla^2 \Psi_{\mu}^*] dV = \int [\Psi_{\mu}^* \nabla \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu} \nabla \Psi_{\mu}^*] \cdot dS \quad [1.14]$$

assim a equação [1.13] fica:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int [\Psi_{\mu}^* \nabla \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu} \nabla \Psi_{\mu}^*] \cdot dS \quad [1.15]$$

Voltando para a equação [1.3], e tomando o limite para baixa temperatura e baixa voltagem (aproximadamente a temperatura ambiente e 10meV para o tunelamento metal-metal) podemos fazer as seguintes aproximações⁶:

$$f(E_{\mu}) \approx f(E_F) = 1 \text{ para } E < E_F \quad [1.16]$$

$$= 0 \text{ para } E > E_F \quad [1.17]$$

$$f(E_{\nu} + eV) \approx f(E_F) + eV \quad [1.18]$$

O termo eV representa apenas um deslocamento na função, ou seja a energia ganha pelo elétron devido à diferença de potencial aplicada entre a ponta e a superfície.

Como estamos interessados apenas na faixa de energia

$$E_{\mu} \approx E_{\nu} \approx E_F \quad [1.19]$$

assim podemos escrever a equação [1.3] de forma aproximada como:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) \delta(E_{\nu} - E_F) \quad [1.20]$$

Se considerarmos o limite em que a ponta da agulha é infinitamente pequena e a função de onda da ponta é arbitrariamente localizada, o elemento da matriz é simplesmente proporcional à amplitude de Ψ_{ν} na posição r_0 da ponta e a equação [1.20] se reduz a⁶:

$$I = C \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad [1.21]$$

onde C é uma constante de proporcionalidade.

A quantidade à direita é simplesmente a Densidade Local de Estados da Superfície (LDOS em inglês) para energia de Fermi E_F , isto é, densidade de carga

de estados em E_F . Assim a corrente de tunelamento é proporcional a "LDOS" da superfície na posição da ponta e a imagem do microscópio representa o mapeamento do contorno de "LDOS" constante da superfície.

REFERÊNCIAS

- 1- Paul K. Hansma e Jerry Tersoff, J.Appl.Phys., 61(2) R1 (1987)
- 2- R.Young, Phys.Today 24,42 (1971)
- 3- G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, and E.Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982)
- 4- G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, and E.Weibel, Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983)
- 5- N.D.Lang, Phys.Rev.Lett., 55, 230 (1985)
- 6- J.Tersoff and D.R.Hamann, Phys.Rev.B, 31(2), 805 (1985)
- 7- J.Bardeen, Phys.Rev.Lett., 6(2), 57 (1961)

CAPÍTULO II

FABRICAÇÃO DE PONTAS DE TUNGSTÊNIO POR CORROSÃO ELETROQUÍMICA

I- INTRODUÇÃO¹

As pontas para o MTE são tipicamente fabricadas a partir de fios de tungstênio (W), platina-irídio (Pt/Ir), ou ouro (Au) e afinadas por diversos métodos como por exemplo: corte mecânico, bombardeamento iônico^{2,3}, polimento e/ou corrosão eletroquímica, etc. O objetivo é produzir uma ponta fina e curta para minimizar vibrações. A ponta ideal seria uma com dimensões de ordem atômica; mas na prática, os vários métodos descritos acima produzem pontas imperfeitas.

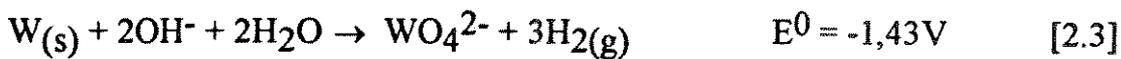
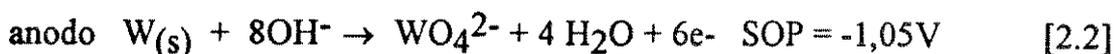
O processo de corrosão eletroquímica envolve principalmente o processo de dissolução anódica do eletrodo de metal. Existem duas formas em que isto pode ser feito: corrosão por corrente alternada ou por corrente contínua. Cada procedimento produz uma ponta de formato específico; a ponta feita por corrente alternada tem uma forma cônica e tem um ângulo do cone muito maior que a ponta feita por corrente contínua. O método de corrente contínua é preferível para o MTE de alta resolução pois tem a forma de um hipérbole, sendo muito mais fino. A corrosão é feita na interface ar/eletrólito sendo que a parte de baixo do eletrodo se separa quando o peso se torna maior que a tensão que o fio suporta. Presume-se que isto contribua para a forma imperfeita da ponta, através das asperezas onde ocorre a fratura. Estas pequenas asperezas diminuem o raio efetivo da curvatura da ponta de tunelamento para a imagem de alta resolução.

Deve-se levar em conta que deixando a ponta de tungstênio em uma solução aquosa, ou em exposição ao ar, ocorre a formação de uma camada de óxido em sua

superfície. Para diminuir o nível de ruído na imagem do MTE, este óxido deve ser removido, o que pode ser feito por meio de bombardeamento iônico. Como resultado, a microestrutura na extremidade da ponta também pode ser aprimorada ou deteriorada durante o processo de limpeza. O processo de corrosão eletroquímica é utilizado predominantemente para formar o perfil da ponta, enquanto que o processo de limpeza subsequente determina o comportamento final da ponta.

O método de corrosão por corrente contínua produz duas pontas simultaneamente: a parte de baixo da interface ar/eletrólito e a parte de cima da mesma.

A corrosão ocorre na interface ar/eletrólito quando uma tensão positiva é aplicada no fio (anodo). As reações eletroquímicas predominantes são:



e envolve uma dissolução do W por oxidação com a formação de um estado de tungstênio solúvel (WO_4^{2-}) no anodo e a redução da água para formar bolhas de hidrogênio gasoso e íons OH^- no catodo. E^0 é o potencial padrão do eletrodo dado pela soma de potencial padrão de redução para a água (SRP) com o potencial padrão de oxidação para o tungstênio (SOP). O ânion (WO_4^{2-}) é formado quando a tensão aplicada no anodo excede +1,43V. Requer-se entretanto uma tensão diferente para que a reação eletroquímica ocorra (usualmente maior que aquela calculada do potencial padrão dos eletrodos), particularmente quando um dos produtos da reação é um gás como o hidrogênio. O potencial em excesso é necessário pois a reação do eletrodo ocorre com uma energia de ativação ao longo do caminho da reação. Este excesso de potencial é chamado de polarização eletroquímica. A polarização é

afetada pela mudança na concentração dos reagentes, seus produtos e outros processos de transferência de massa. A taxa da reação ou a densidade da reação é uma função exponencial da polarização.

O mecanismo da reação é muito mais complexo que o indicado nas equações anteriores. As reações envolvem a oxidação de tungstênio com óxidos intermediários seguidos pela dissolução não eletroquímica de para formar o ânion solúvel (WO_4^{2-}) cuja estabilidade é maior no meio básico⁴.

II - DETALHES EXPERIMENTAIS

Na experiência apresentada neste capítulo, foi utilizada a ponta de baixo, devido à vantagem da interrupção da corrosão automaticamente logo que se separa da parte superior, tornando desnecessário o circuito eletrônico de controle. Outra vantagem é que o corte da agulha ocorre no momento da fabricação. O comprimento pode ser escolhido entre 5 e 20 milímetros, sendo o comprimento ideal de 12mm. A eliminação do corte posterior da agulha é importante pois o fio de tungstênio é muito resistente ao corte mecânico e devido à sua estrutura policristalina, o fio se quebra facilmente no sentido paralelo ao mesmo quando tentamos fazer um corte mecânico. Uma desvantagem do método é a formação da ponta em forma de uma bola e o dobramento da ponta, mas isto pode ser minimizado com o aumento da concentração de KOH no eletrólito.

Para o afinamento posterior, foi desenvolvido um método extremamente simples, que utiliza o método de afinamento induzido por oxidação como será visto posteriormente neste capítulo.

III- PARTE EXPERIMENTAL

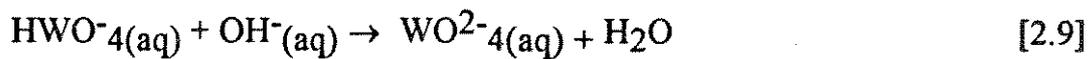
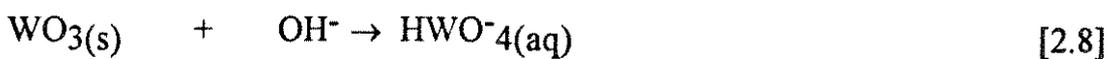
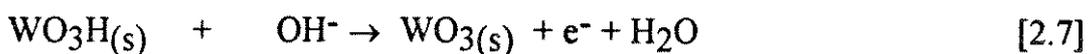
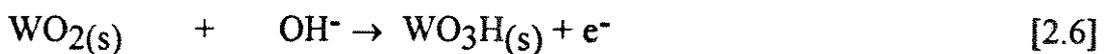
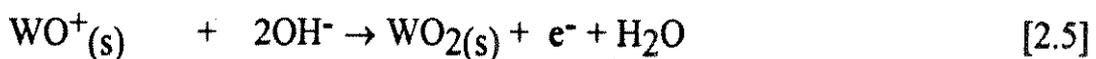
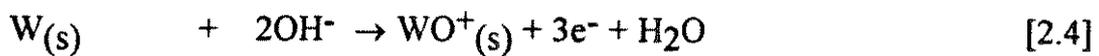
III.A- CORROSÃO ELETROQUÍMICA

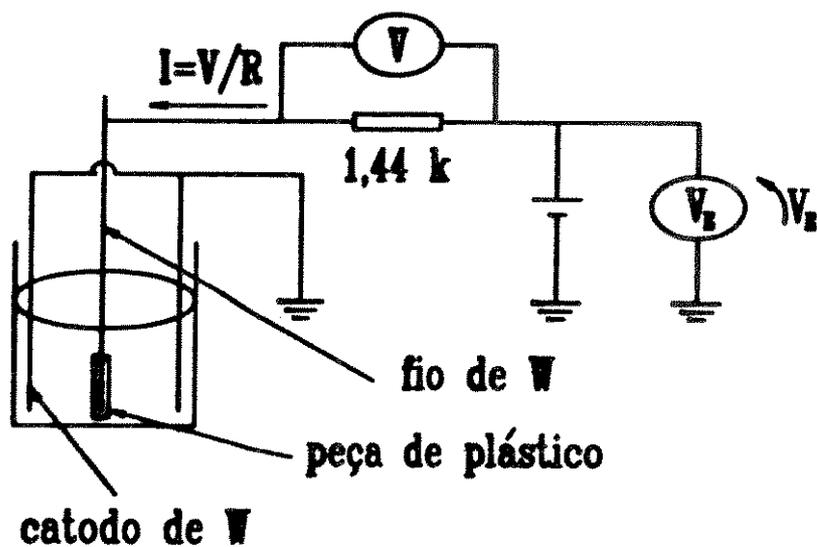
Os experimentos foram realizados com o arranjo experimental apresentado na figura 1. Utilizamos como eletrólito KOH em solução aquosa. Empregamos uma peça de plástico na extremidade do fio, para que a corrosão ocorra apenas no local desejado, isto é, a interface ar/eletrólito.

Para o catodo utilizamos também o tungstênio, mas poderíamos ter empregado aço inoxidável ou qualquer outro metal que não sofra corrosão na solução de KOH + H₂O com uma tensão negativa aplicada. O fonte de tensão DC utilizada foi uma fonte da Hewlett Packard com regulagem manual da tensão de saída de 0 a 200 volts. No lugar dos voltímetros foram utilizadas as entradas de um plotter da Hewlett Packard, para obter as curvas de $I \times V_E$.

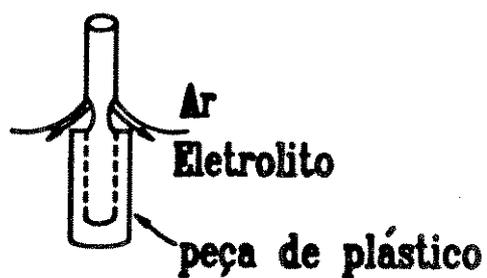
Curvas típicas são apresentadas nas figuras 2 e 3. A curva da figura 2 foi obtida com uma solução diluída de KOH + H₂O (aproximadamente 5% em peso). Nesta figura vemos que o circuito começa a conduzir quando a tensão aplicada é maior que 3V. Isto é devido ao E_0 dado pela soma de (SRP) potencial padrão de redução para a água e (SOP) potencial padrão de oxidação para o tungstênio anteriormente mencionados. O valor de E_0 teórico é igual a 1,43V, um valor menor que os 3V encontrados na prática. A diferença deve-se principalmente ao transporte de massa e ao óxido na superfície do anodo. Existe ainda uma região em que a corrente diminui com o aumento da tensão (resistência negativa). Isto é devido à polarização galvanostática, ou seja, com o aumento da tensão, a espessura do óxido aumenta e portanto a corrente diminui. Para a tensão (V_E) em torno de 75V, ocorre um aumento brusco da corrente. É a tensão em que ocorre a quebra de polarização por óxido. É interessante notar que os fenômenos observados variam com a

concentração do eletrólito, forma da célula eletroquímica, área do fio de tungstênio em contato com o eletrólito e a forma da proteção de plástico utilizado ou qualquer outro parâmetro que afete o transporte de massa. Estes parâmetros não afetam apenas a tensão em que ocorre a polarização por óxido como podemos observar comparando as figuras 2 e 3. Para tensões de entrada (V_E) maiores que 75V, ocorrem grandes oscilações na corrente. Acreditamos que isto seja devido à uma alternância entre a oxidação (eletrolítica) e a dissolução do óxido (não eletrolítica), como pode ser visto nas equações abaixo⁵





(a)



(b)

FIG.1 a) Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada para produzir agulhas de tungstênio. b) Detalhe da corrosão.

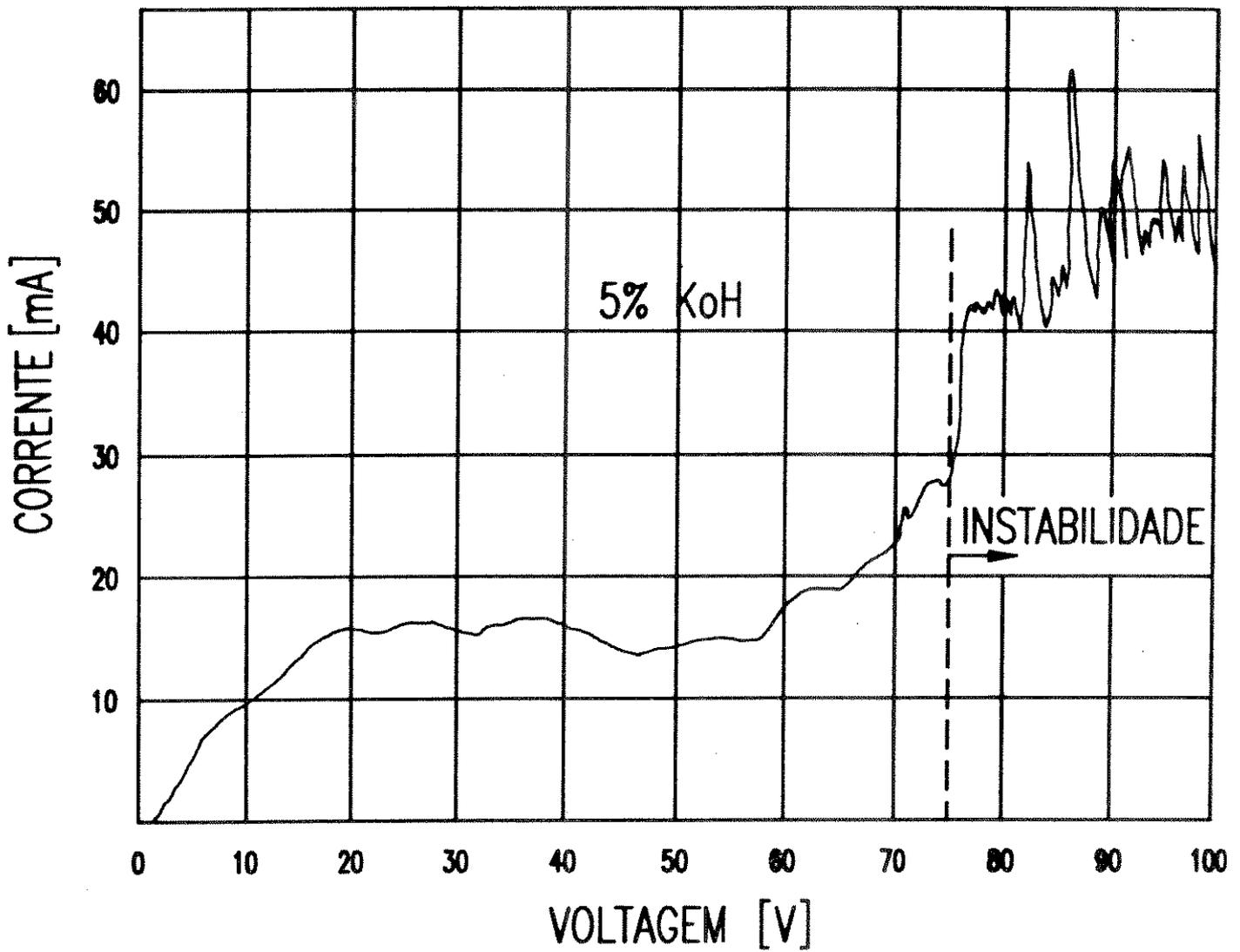


FIG.2 Gráfico da corrente versus tensão, concentração do eletrólito de 5% de KOH em H₂O (em peso).

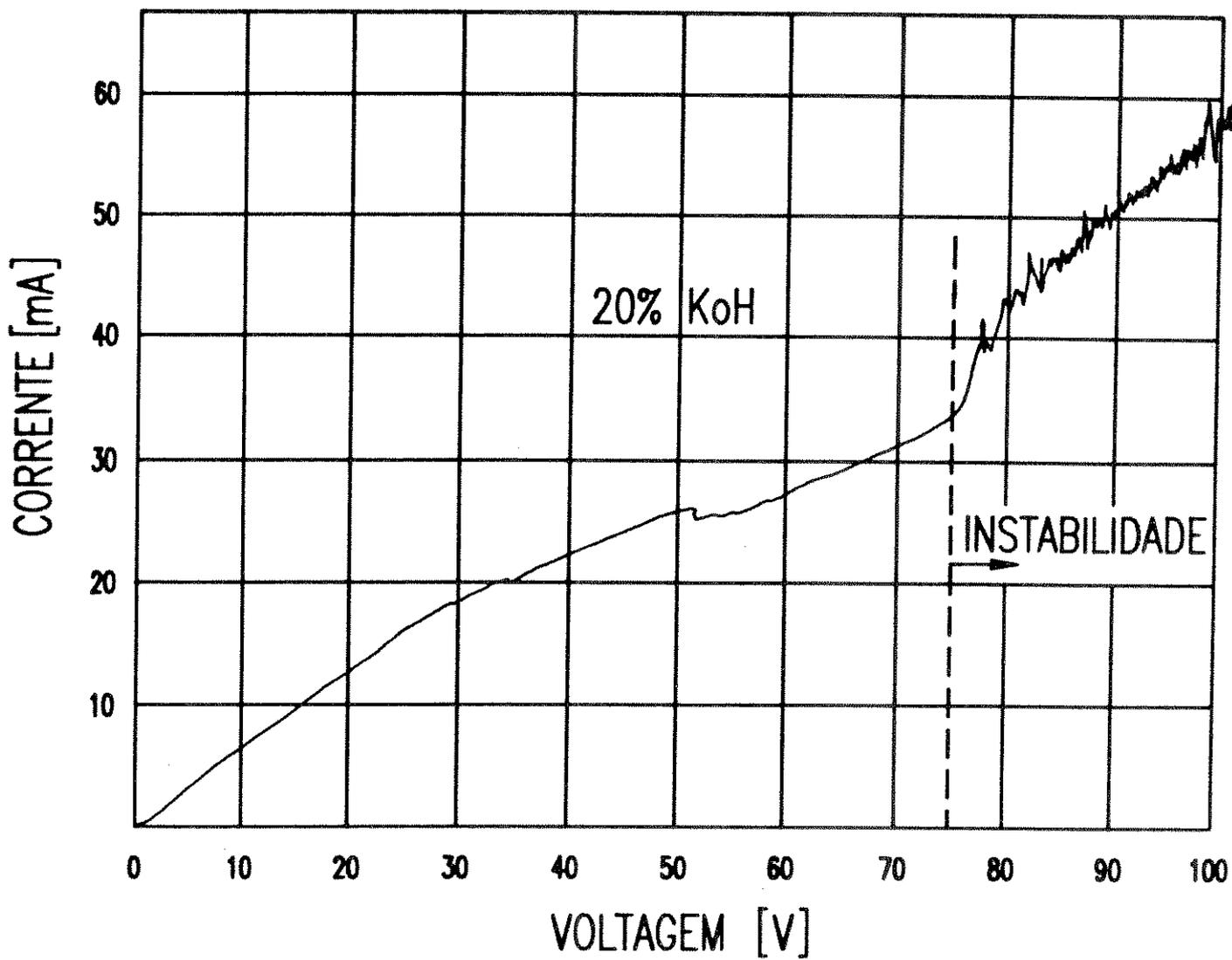


FIG.3 Gráfico da corrente versus tensão para concentração do eletrólito de 20% de KOH em H₂O (em peso).

Com o aumento da concentração de KOH na solução, os efeitos da polarização desaparecem, como podem ser vistos na figura 3 onde a concentração utilizada foi de aproximadamente 20% em peso.

O desaparecimento dos efeitos da polarização eletroquímica para altas concentrações de KOH sugerem que o potencial de redução de H_2O diminua com o aumento da concentração de OH^- e talvez com o aumento da concentração de K^+ , devido à sua interferência na polarização eletroquímica da célula. O desaparecimento da região de transcondutância negativa na figura 3 sugere o aumento da eficiência na dissolução do óxido de tungstênio (WO_3) com o aumento da concentração de KOH no eletrólito. Como foi mencionado anteriormente, a tensão em que ocorre a quebra da polarização do óxido de tungstênio é de aproximadamente 75V. Para tensões maiores que 75V, as diferenças entre as figuras 2 e 3, se devem essencialmente às diferenças no transporte de massas no eletrólito.

Para a produção de agulhas, os melhores resultados foram obtidos com a concentração do eletrólito em torno de 20% de KOH em peso como aquela que foi utilizada na figura 3. As pontas fabricadas com este eletrólito são apresentadas nas figuras 4, 5 e 6. Quando foram utilizados eletrólitos com concentrações muito menores (5 a 10% de KOH em peso) com tensão aplicada (V_E) de aproximadamente 60V, muitas vezes ocorriam o dobramento das pontas como aquela mostrada na figura 7. Isto é certamente devido à uma corrosão irregular do fio que causa um fluxo superficial de átomos de tungstênio no momento da corrosão e também devido ao óxido de tungstênio que é dissolvido com menor eficiência que em soluções de maior concentração.

O comprimento do fio em contato com o eletrólito, ou seja, a distância entre a extremidade superior da peça de plástico e a interface ar/eletrólito deve ser entre 0,5 e 1 milímetro. Se a distância for menor, a ponta fica irregular devido aos problemas

com o transporte de massa no eletrólito enquanto que se a distância for maior, a ponta fica muito longa e portanto ineficiente devido aos problemas com a vibração do mesmo e à sua baixa resistência às forças laterais, o que causam a introdução de erros nas imagens obtidas.

As tensões de entrada (V_E) que proporcionaram melhores resultados, ou seja, as que produziram pontas mais adequadas foram as tensões entre 30 e 40V ou correntes aproximadas de 20mA. Ponta típica produzida com esta corrente é apresentada na figura 5. A geometria destas pontas tem a forma de um cone próximo da região final da ponta com ângulo de abertura tipicamente entre 15-20°. Correntes maiores produziram pontas irregulares, provavelmente devido ao formato da célula eletrolítica e ao intenso transporte de massa no eletrólito. Por outro lado, as pontas feitas com correntes muito menores ficaram muito longas (figuras 4, 6 e 14 com o ângulo do cone entre 7-10°) devido à uniformidade da corrosão por toda a região do fio em contato com o eletrólito e o corte ocorre mais próximo à interface ar/eletrólito. Regulando a corrente próximo aos 20mA, a corrosão é maior no ponto médio entre a extremidade superior da peça de plástico e a interface ar/eletrólito onde ocorre o corte. Desta forma, produz-se pontas com comprimentos menores (figura 5). Certamente isto ocorre devido às interferências causadas pela peça de plástico e a influência da interface ar/eletrólito sobre o transporte de massa no eletrólito (movimento de íons e óxidos). Para confirmar este efeito, foi realizada uma corrosão de 2 minutos a 20mA reduzindo-se depois a corrente para 10mA, até que o corte ocorresse. O resultado foi uma agulha com a ponta em formato de uma vela acesa mostrada na figura 20, indicando que se a corrente não tivesse sido alterada, o corte teria ocorrido bem abaixo do interface ar/eletrólito e formado uma ponta com comprimento menor.

Resumindo, as melhores condições para a produção de pontas de tungstênio

por este método são:

- a) utilização do eletrólito com concentração aproximada de 20% de KOH em peso.
- b) redução do peso da parte de baixo da corrosão o máximo que pudermos, pois isto possibilita a obtenção de pontas mais finas. Este detalhe não é muito relevante se incluirmos a etapa adicional de fabricação da ponta que é o afinamento químico, descrito mais adiante.
- c) regulação da altura do fio para que a região em que a corrosão ocorra esteja entre 0,5 a 1 milímetro.
- d) realização da corrosão com corrente aproximada de 20mA.
- e) realização de limpeza logo depois de todo o processo, de preferência no ultrassom, com água destilada ou acetona. Se as pontas forem deixadas por alguns dias sem passar por um processo de limpeza, os resíduos químicos ficam rígidos além de se tornarem difíceis de serem removidos muitas vezes contribuem para o entortamento da ponta.

III.B-AFINAMENTO QUÍMICO DAS PONTAS DE TUNGSTÊNIO

Devido à dificuldade de produzir pontas padronizadas para o MTE, a resolução atômica é atingida apenas por meio de tentativas. Na microeletrônica é muito comum o uso de fendas e degraus microscópicos. Devido à miniaturização cada vez maior, a caracterização destas microestruturas com alta precisão é de fundamental importância para alcançar a confiabilidade necessária. Da padronização da ponta depende a reprodutibilidade da imagem no MTE e conseqüentemente a precisão na caracterização morfológica da superfície. Além disso, para estas estruturas são necessárias características especiais⁷ como simetria e que seja ao mesmo tempo fina mas bastante rígida. Se a ponta não for rígida, a sua flexibilidade faz com que a imagem reproduzida seja distorcida devido à força de atração lateral

sobre a ponta.

No que se refere ao afinamento de pontas de tungstênio fabricados por corrosão eletroquímica, vários procedimentos foram publicados na literatura. Sokolovskaia descobriu que a aplicação de um campo elétrico a temperatura de 1300K, fazem com que apareçam os facetamentos cristalinos da ponta com o seu afinamento⁷. Este resultado foi confirmado posteriormente por Bettler e Charbonier⁸. Foi sugerido que pontas de tungstênio com orientação $\langle 100 \rangle$ são mais convenientes para a formação de micropontas pelo crescimento induzido por campo elétrico⁹. Tais pontas foram examinadas e usadas por Kuk no MTE combinado com o microscópio de campo iônico (FIM)¹⁰. Neddermeyer e Drechsler realizaram experiências de crescimento por campo elétrico com pontas de tungstênio de orientação $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ e descobriram que a orientação $\langle 111 \rangle$ é mais apropriada para o uso no MTE. O bombardeamento da ponta pelo lado frontal com gases iônicos para o afinamento foi descrito por Müller em 1937. Este procedimento foi recentemente³ adotado para um aparato de "ion milling", onde a ponta é bombardeada lateralmente da parte posterior por íons de argônio. Utilizando uma ponta de tungstênio monocristalina de orientação $\langle 111 \rangle$ obteve-se um facetamento triangular.

Outra classe de experiências empregam a presença de moléculas de oxigênio durante o aquecimento da ponta. Em 1938 Müller produziu pontas para o microscópio de campo iônico (FIM) com o aquecimento em um ambiente de O_2 com uma pressão de aproximadamente 0,1mbar produzindo uma camada de óxido que pode ser removido por um aquecimento subsequente em vácuo. O mesmo procedimento foi utilizado recentemente para produzir pontas de tungstênio para o MTE¹¹. O processo consiste na remoção de camadas de planos do tipo $[110]$ através da oxidação e evaporação do óxido formando pontas altamente facetadas.

Em nossos experimentos utilizamos fios de tungstênio policristalino disponível comercialmente, com um diâmetro aproximado de 0,27 milímetros. Devido à forma de fabricação do fio, o mesmo é formado por vários monocristais em forma de microagulhas orientadas paralelamente ao eixo do fio. Isto pode ser verificado através do corte mecânico, em que o fio se parte no sentido paralelo ao eixo formando várias agulhas. Podemos observar isto também fazendo uma corrosão exagerada do fio em uma solução de $\text{HF}(27\%)\text{HNO}_3(16\%)\text{H}_2\text{O}$ (figura 9).

Na referência (11) vemos que o método de afinamento por oxidação térmica seguido de evaporação do óxido é mais conveniente para ser aplicado nas pontas de tungstênio monocristalino, pois é um processo altamente anisotrópico e dependente da orientação cristalina.

No caso de pontas de tungstênio policristalino, o melhor método de afinamento é pela corrosão isotrópica. Isto pode ser feito pela corrosão química em uma solução de $\text{HF}(27\%)\text{HNO}_3(16\%)\text{H}_2\text{O}$. As figuras 10 a 18 mostram pontas que foram afinadas por este método. Exceto pela ponta da figura 14, o ângulo de abertura do cone destas pontas estão entre 15-20°. A diferença entre a corrosão eletroquímica e a corrosão química é que no primeiro caso, os íons OH^- são atraídos pela tensão elétrica e portanto a corrosão depende fundamentalmente do transporte de massa no eletrólito. Como na extremidade da ponta, a relação entre o número de íons e o número de átomos de tungstênio é maior do que em outras regiões, nesse ponto a corrosão ocorre mais rapidamente e assim, a corrosão eletroquímica não serve como método de afinamento. Na corrosão química, por outro lado, a reação ocorre devido às afinidades químicas e portanto, cada átomo de tungstênio da superfície interage com o mesmo número de íons NO_3^- para formar o óxido de tungstênio que se dissolve na solução. Como resultado a corrosão se torna aproximadamente isotrópica, resultando em uma ponta mais fina. Esta corrosão só

pode ser feita em tempos curtos (aproximadamente 1 minuto) pois para tempos longos, a corrosão torna-se anisotrópica (veja a figura 9).

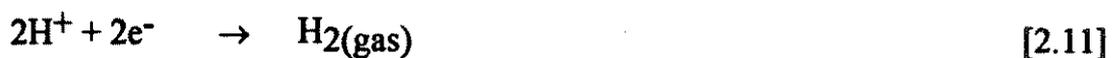
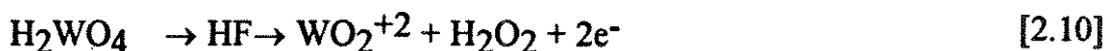
Experiências feitas com o tungstênio mostram que o ácido nítrico oxida o metal, isto é, colocando um pedaço de fio de tungstênio em uma solução de 10% de HNO₃ em água por alguns dias, verifica-se a formação de uma camada amarelada sobre o mesmo de óxido de tungstênio hidratado (WO₃.H₂O). Se a amostra for introduzida em uma solução de 15% de HF em água, em poucos minutos, a camada de óxido fica dissolvida. Outros estudos¹² indicam que o W dissolve-se na forma de WO₄⁻² (bases fortes) e como WO₂⁺² (ácidos fortes). Na referência (5) encontramos evidências que o W submetido à uma polarização anódica em solução de H₂SO₄ em água forma principalmente o WO₃, o que indica que a oxidação ocorre em estado +6.

Observamos tres importantes fatos na oxidação do tungstênio:

- 1- Na oxidação em HNO₃ não houve o aparecimento de bolhas, o que indica que não ocorre a redução do hidrogênio.
- 2- Na corrosão em uma solução de H₂O + HF + HNO₃, demorou entre 10 e 20 segundos para o aparecimento de bolhas.
- 3- Quando foi aplicada uma tensão na corrosão acima, demorou alguns segundos para que aparecesse uma corrente. As bolhas apareceram apenas no eletrodo negativo indicando que ocorre a redução de H⁺ para formar H₂ gasoso.

Com estes dados podemos concluir que:

- a) A oxidação ocorre quimicamente
- b) A dissolução do óxido ocorre eletroquimicamente, provavelmente segundo as equações:



De forma simplificada temos o óxido sendo hidratado e formando $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2WO_4) que se dissolve na solução ácida como WO_2^{+2} e H_2O_2 deixando 2 elétrons no metal que fica negativo e atrai os íons H^+ . Estes íons sofrem a redução formando H_2 que é liberado em bolhas. Na realidade, sabe-se que ocorrem a formação de vários outros compostos complexos em regiões intermediárias^{5,6}

IV- RESULTADOS

A seguir são apresentadas várias imagens fotográficas das pontas obtidas no microscópio eletrônico de varredura e imagens obtidas no STM utilizando agulhas de tungstênio

fabricadas pelo método descrito neste capítulo.

Comparando as fotomicrografias feitas no microscópio eletrônico de varredura, vemos que a melhora no afinamento é bastante significativa. Nas pontas feitas apenas por corrosão eletroquímica podemos ver a extremidade da ponta com um aumento de 6300X e podemos determinar como sendo de 160nm aproximadamente (figuras 4, 5 e 6) e depois de feito o tratamento químico, não foi possível determinar o tamanho da ponta com o mesmo aumento.

Foram também feitas fotomicrografias com aumentos de 9000X, 18000X e 33000X. Para estes aumentos, o tamanho das pontas não ficaram muito bem definidas devido ao problema com o foco da imagem, talvez causado pela presença de óxido, mas comparando as fotomicrografias das pontas feitas com o processo de afinamento químico e as fotomicrografias das pontas que não passaram por este processo, podemos concluir que o raio da curvatura é muito menor nas pontas que passaram pelo processo de afinamento químico, devido à mudança na geometria da extremidade da ponta. Nas pontas afinadas quimicamente, a extremidade tem forma de um hipérbole, com superfície lisa e regular (figuras 15-18), por outro lado, as

pontas que não passaram por este processo, tem a extremidade achatada e portanto o seu raio de curvatura é maior (figuras 4,5 e 6).

Outro problema que foi observado é que algumas agulhas produzidas por este método ficaram com pontas irregulares. Acredito que isto é devido ao fio de tungstênio utilizado que é policristalino e de baixa qualidade e portanto com vários defeitos de cristalização (figuras 8 e 19).

Podemos observar nas fotomicrografias das figuras 11, 12 e 13 que a superfície destas agulhas são bastante irregulares. Isto é devido à presença de resíduos químicos, pois estas fotomicrografias foram feitas sem que as pontas tivessem passado por um processo de limpeza depois que as mesmas foram produzidas. Nas pontas mostradas nas figuras 15-18, estes resíduos não aparecem pois passaram pelo processo de limpeza por ultrassom.

Com as agulhas obtidas com o afinamento químico descrito anteriormente, não foi possível produzir imagens de grafite HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) com resolução atômica. Muitas vezes não foi possível estabilizar a altura da agulha, com colisão com a amostra no processo de aproximação indicando que agulha estava coberta com uma camada superficial de óxido tungstênio. Este óxido pode ser removido com o seguinte tratamento: imersão em solução de 10% de HF em água por aproximadamente 10 minutos. Depois deste tratamento, as pontas foram enxaguadas e limpas com acetona em ultrassom. Desta forma foram conseguidas as imagens de grafite HOPG com resolução atômica, indicando que o óxido foi removido com sucesso.

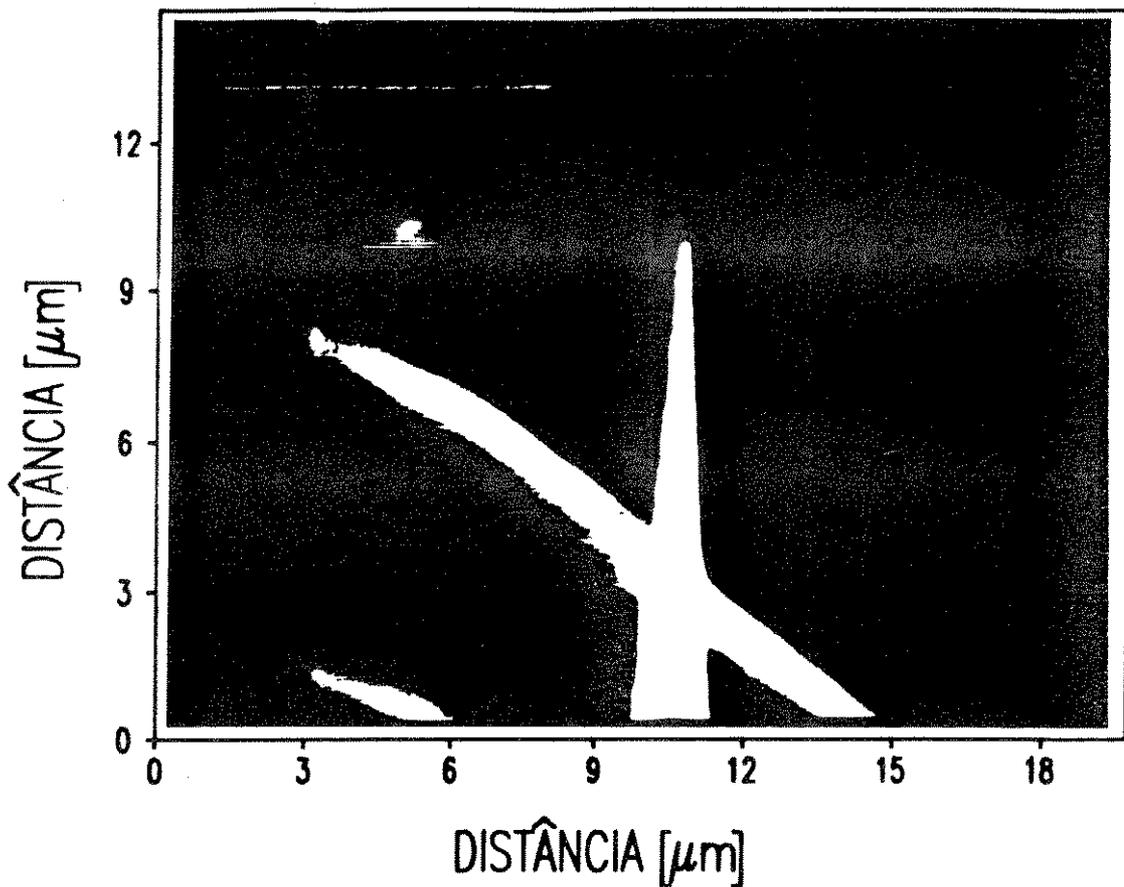


FIG.4 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Podemos ver resíduos químicos na superfície pois esta amostra não passou pelo processo de limpeza.

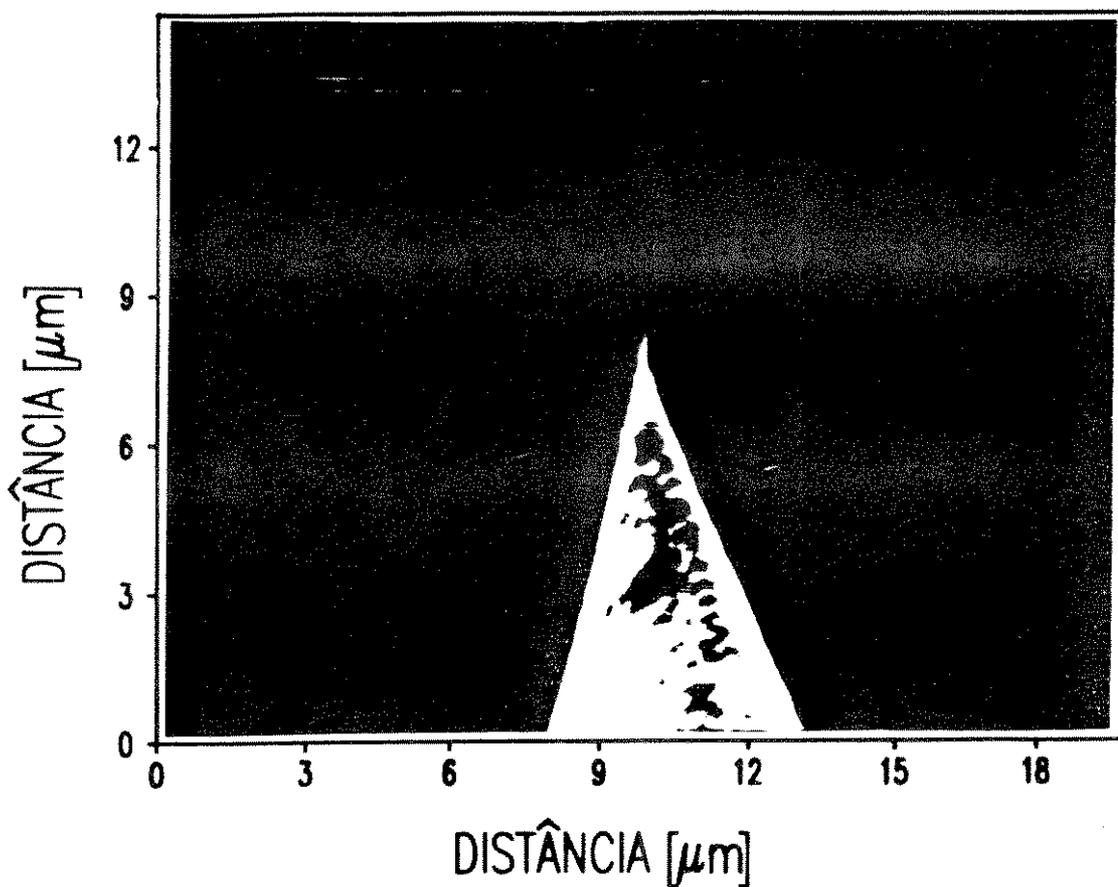


FIG.5 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H_2O . Aqui também podemos ver resíduos químicos na superfície.

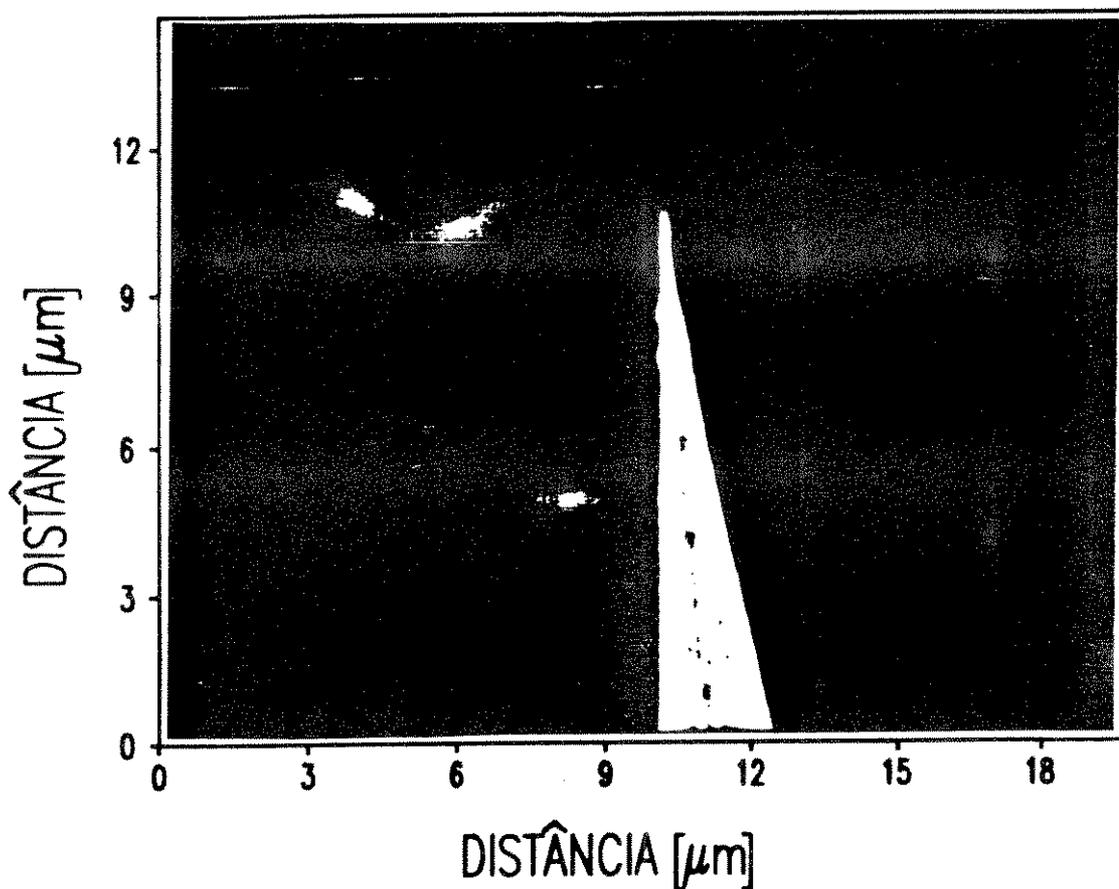


FIG.6 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O.

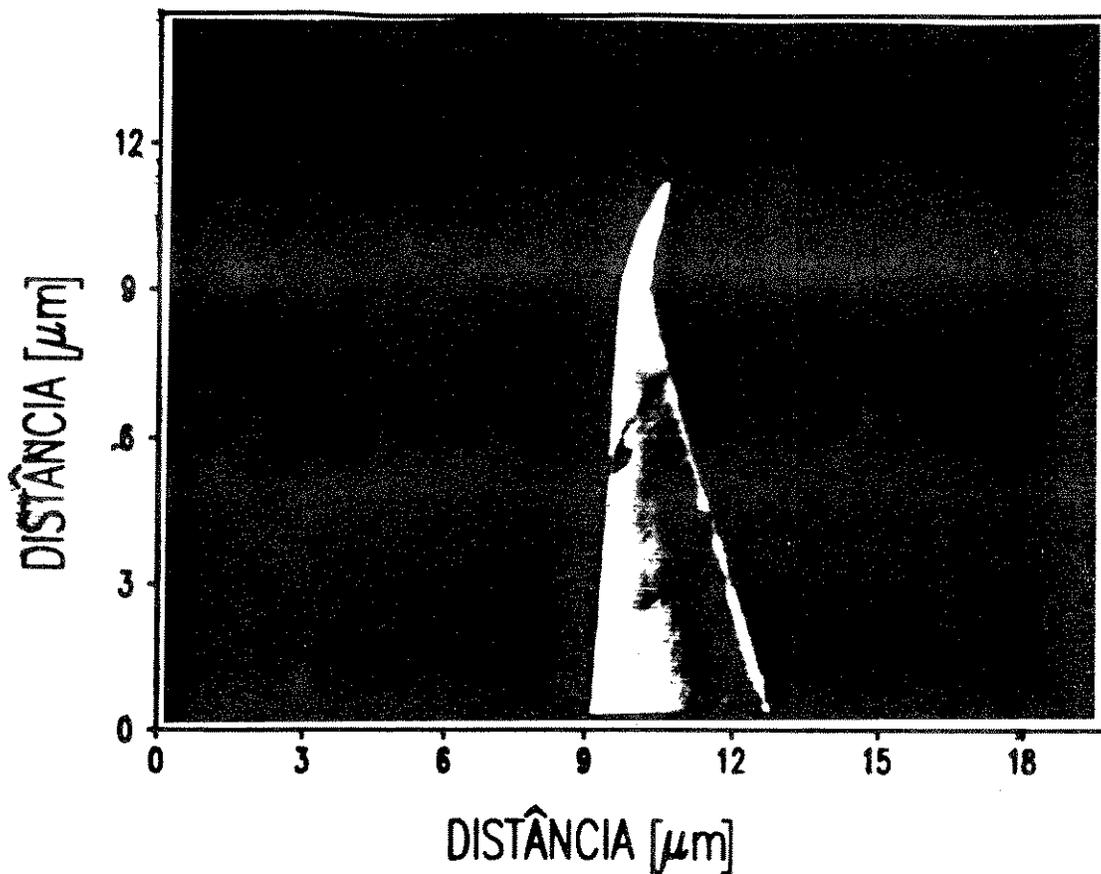


FIG.7 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 5% de KOH em H₂O. A ponta ficou dobrada, talvez devido à corrosão irregular que causa um escorrimento de átomos de tungstênio.

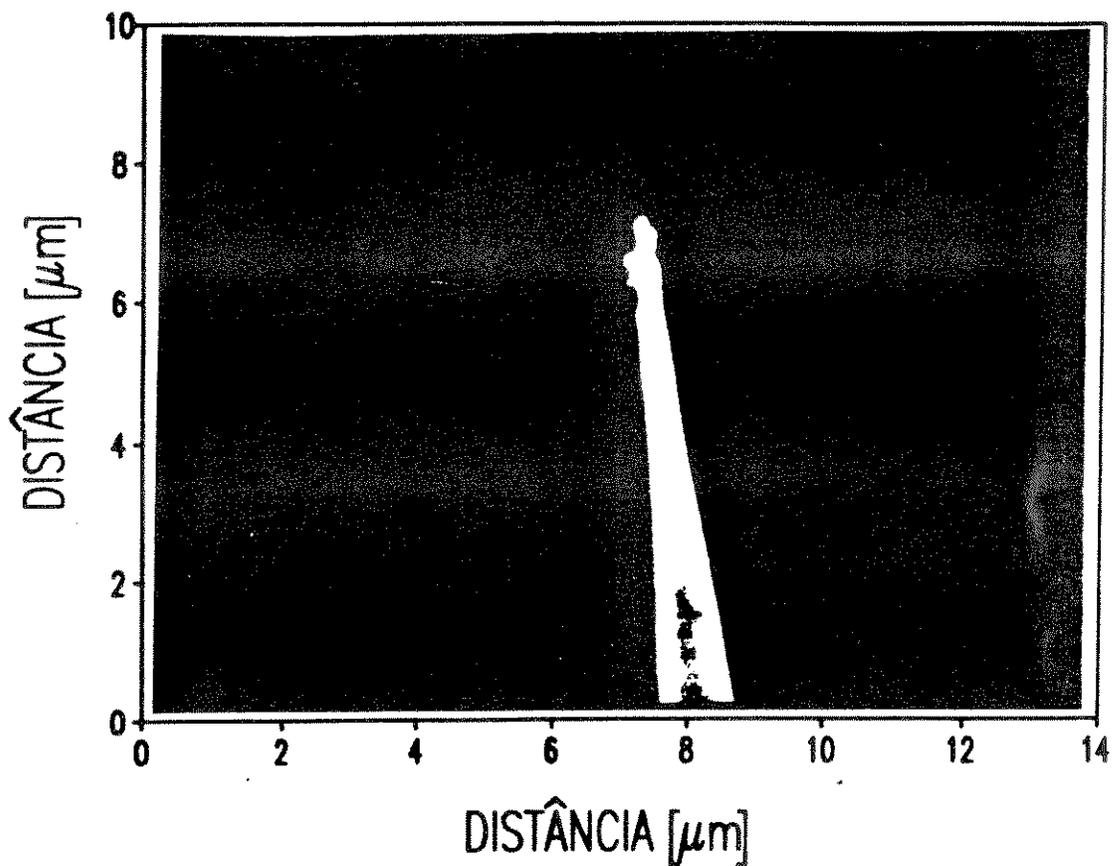


FIG.8 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feito um tratamento químico em uma solução de 10% de HF em H₂O. Podemos ver a forma irregular da ponta, talvez devido aos defeitos cristalinos do fio.

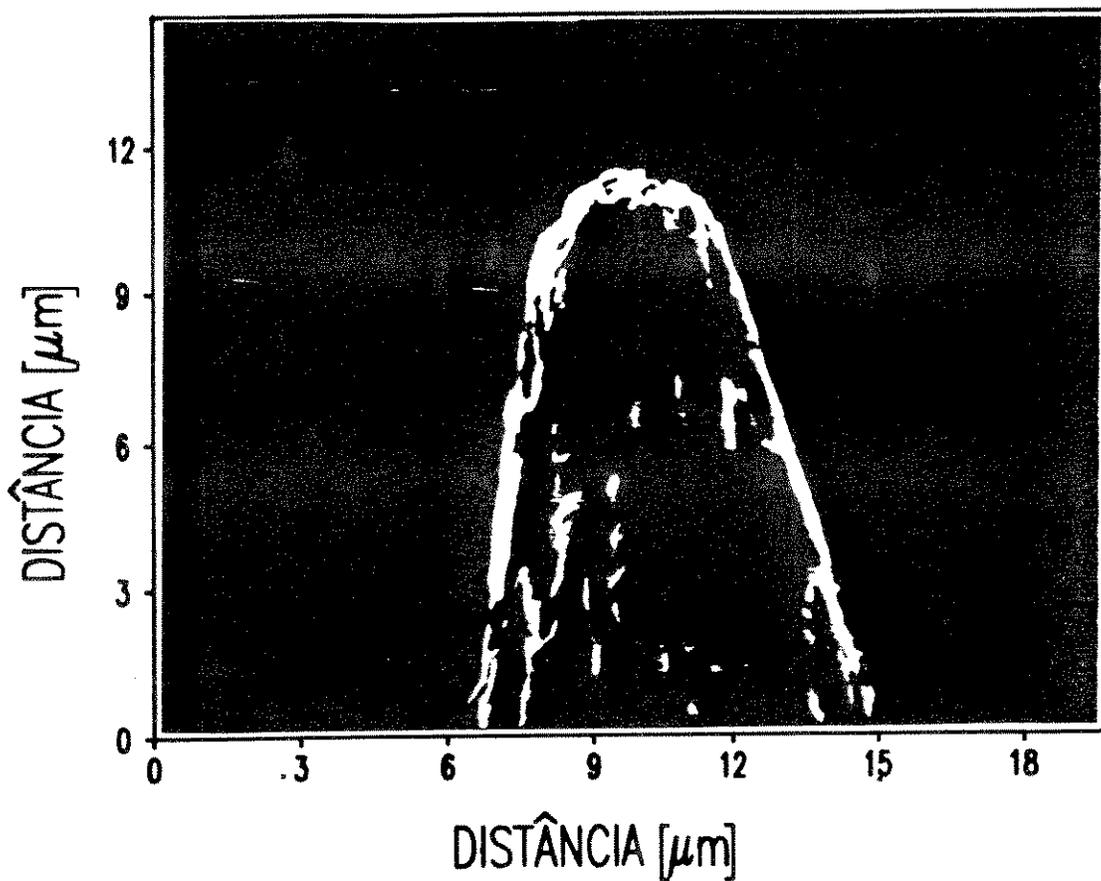


FIG.9 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feita uma corrosão em uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 5 minutos. Aqui podemos ver a estrutura do fio em forma de colunas.

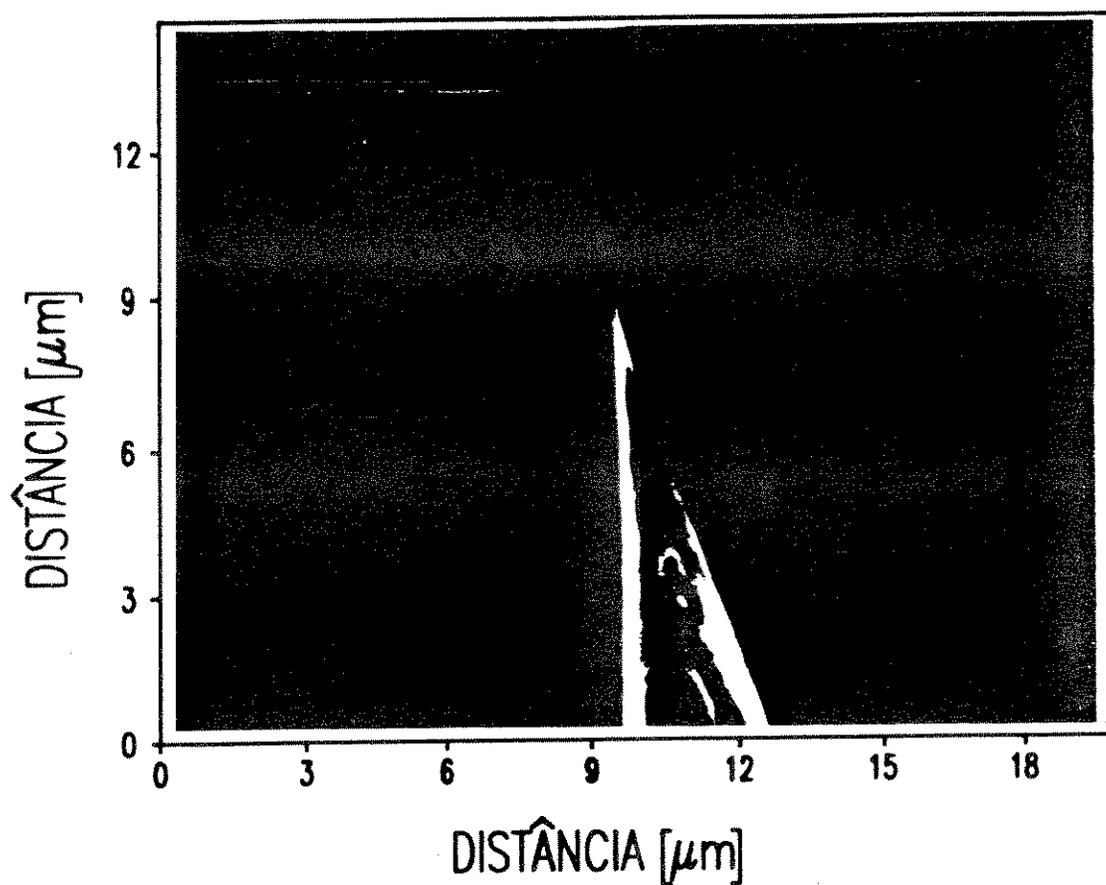


FIG.10 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H_2O . Foi feita uma corrosão química em uma solução de $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ por 50 segundos. O ponto branco na ponta pode ser um resíduo químico, ou tungstênio que não foi corroído.

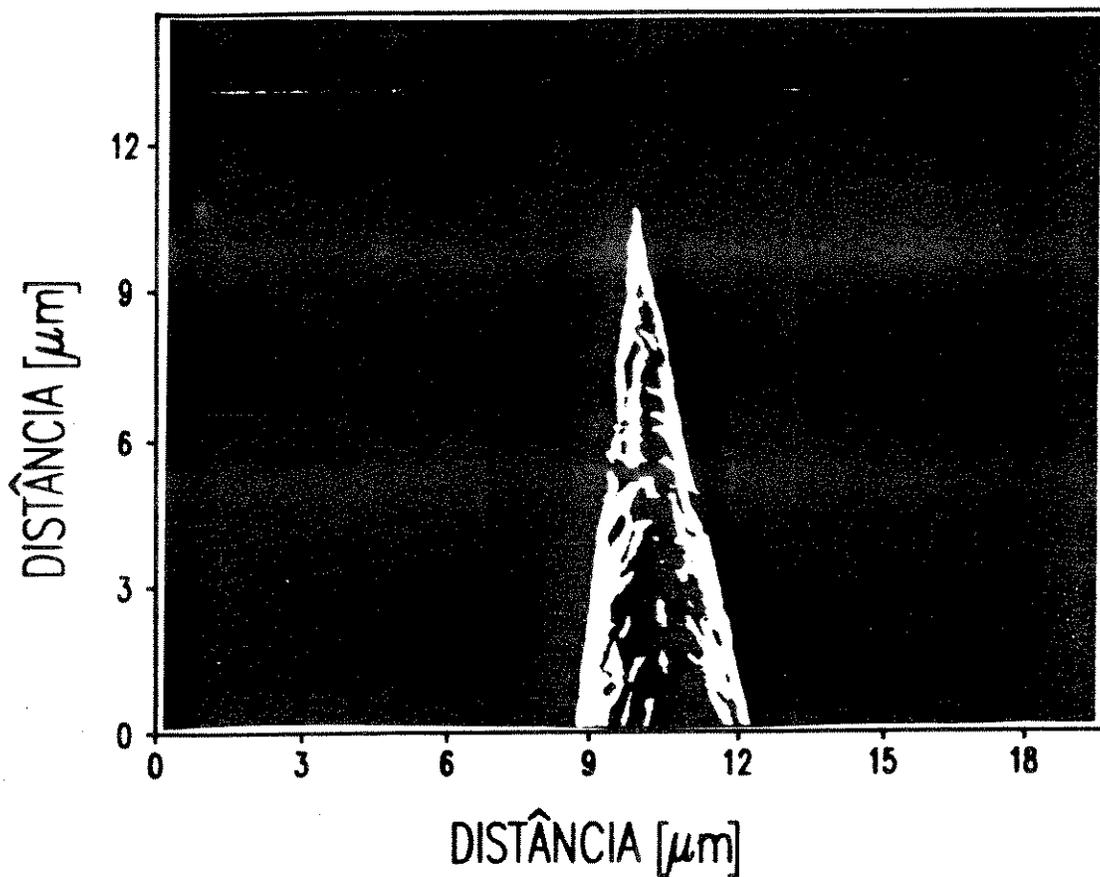


FIG.11 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feita uma corrosão química em uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 90 segundos. Aqui podemos ver uma grossa camada de resíduos químicos.

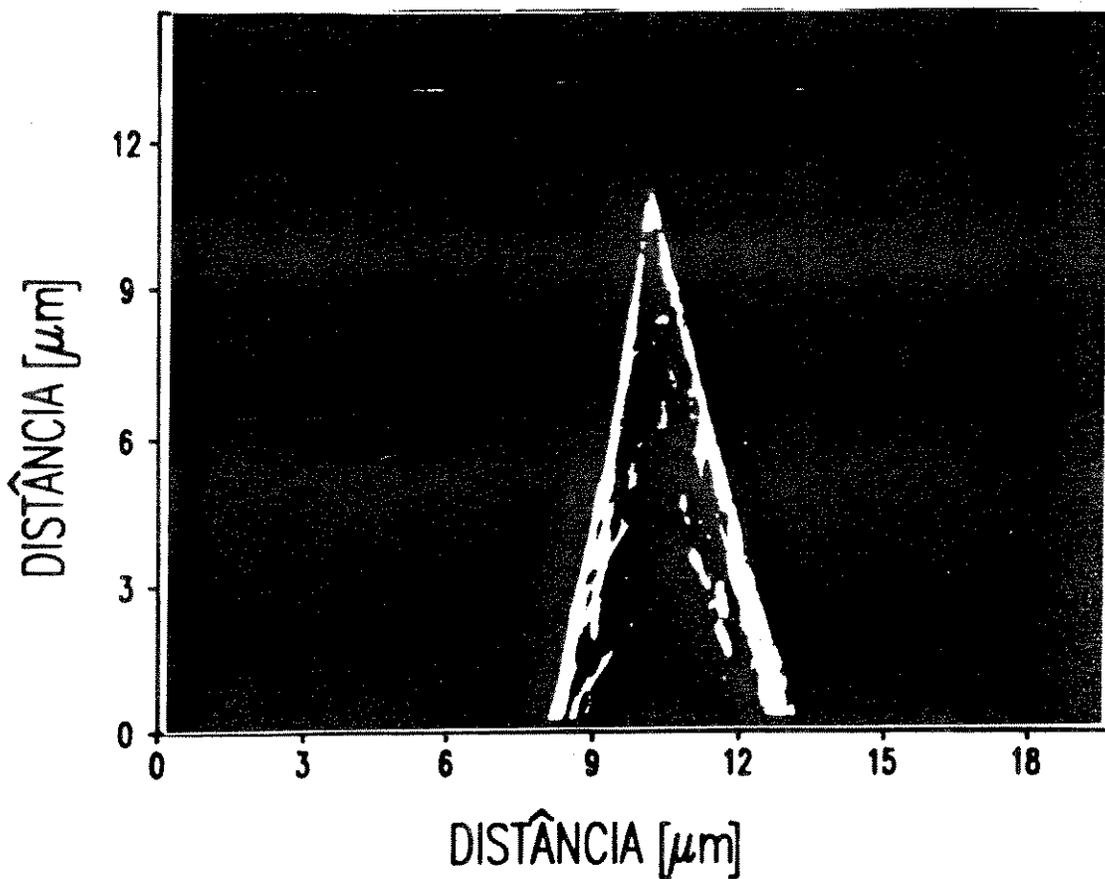


FIG.12 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feita uma corrosão química em uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 70 segundos.

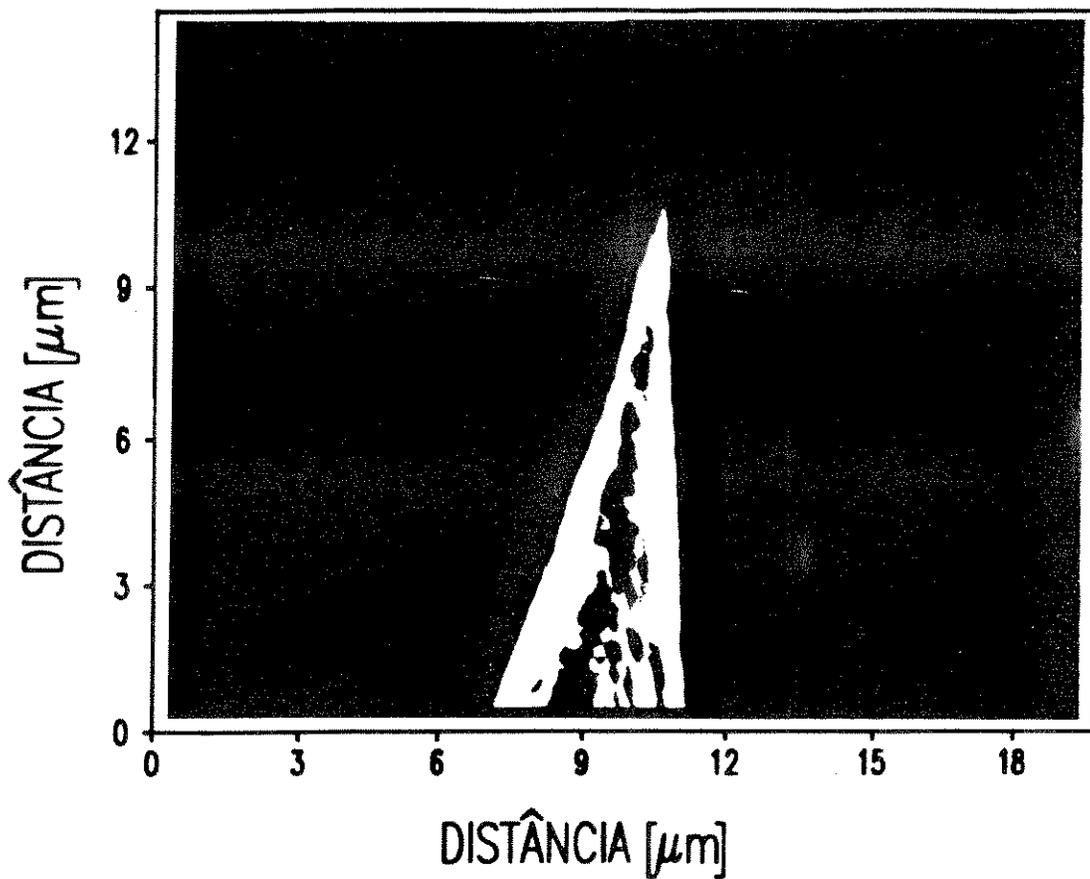


FIG.13 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feita uma corrosão química em uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 30 segundos.

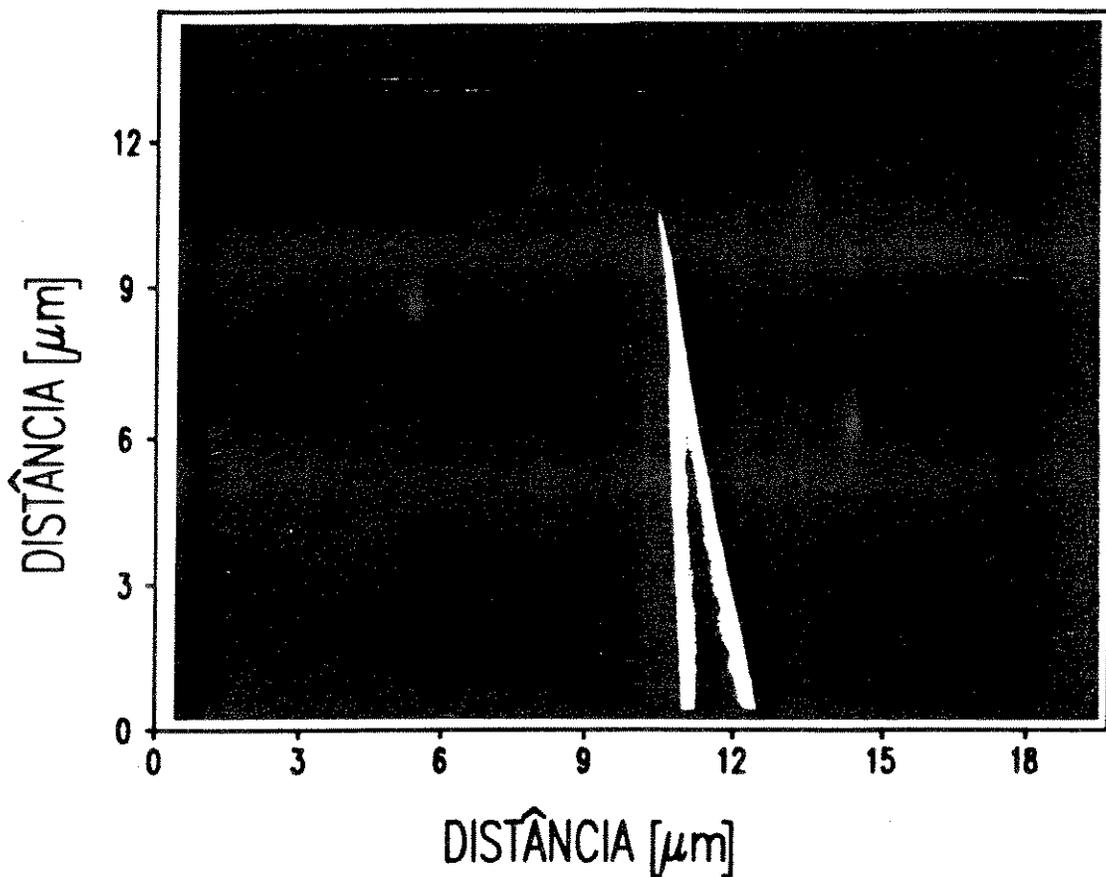


FIG.14 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feita uma corrosão química em uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 50 segundos.

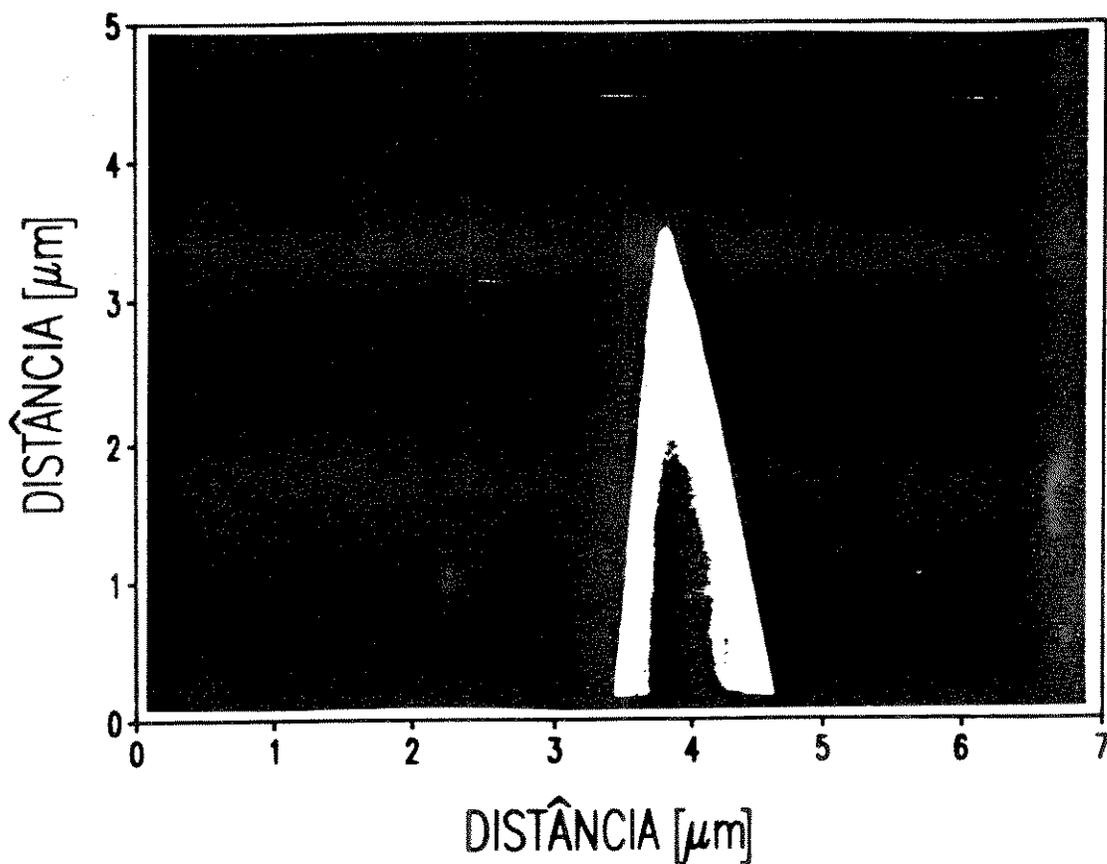


FIG.15 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feita uma corrosão química em uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 50 segundos. A amostra passou por um processo de limpeza em água DI com ultrassom.

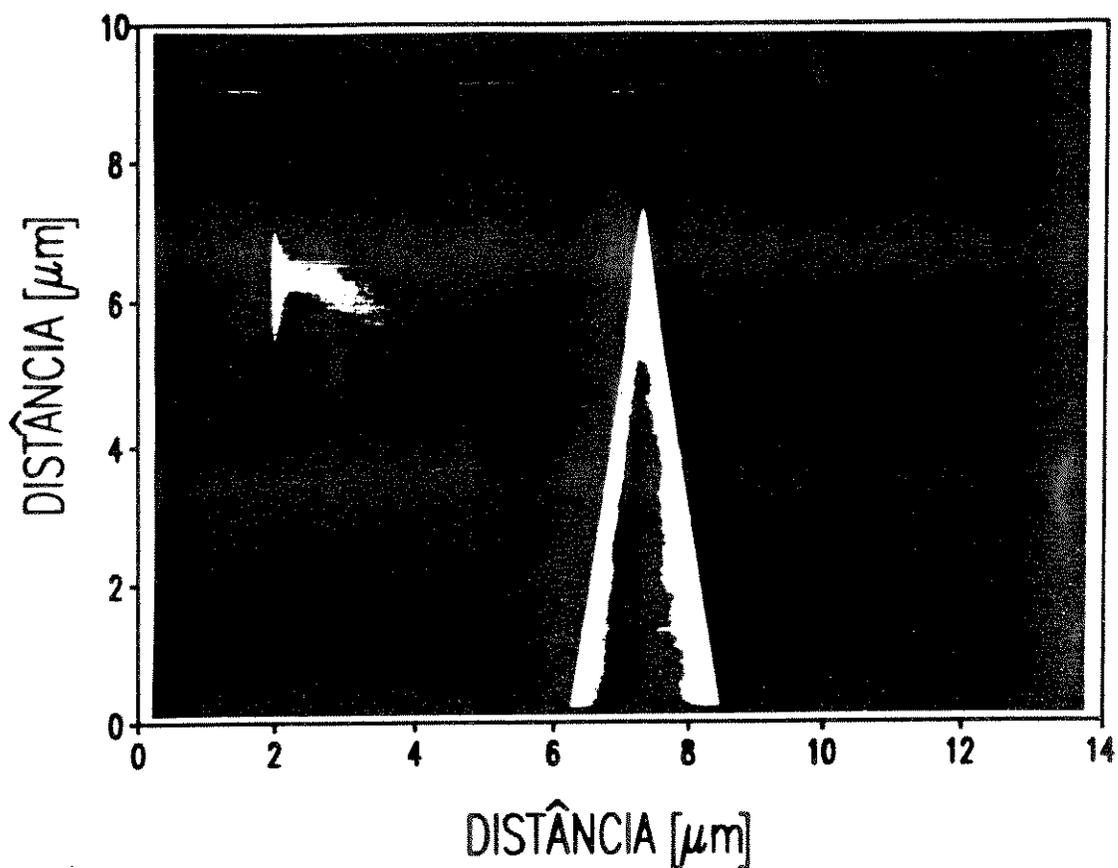


FIG.16 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H_2O . Foi feita uma corrosão química em solução de $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ por 50 segundos.

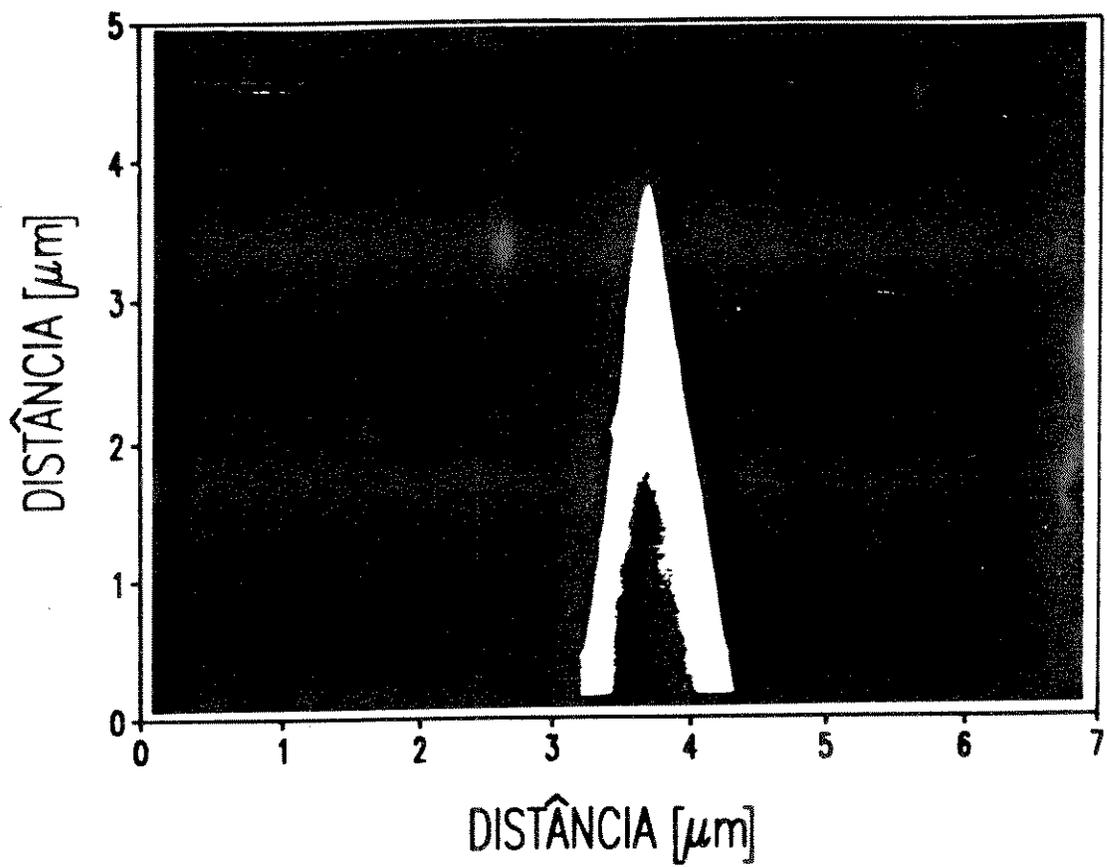


FIG.17 Ampliação da amostra apresentada na FIG.16.

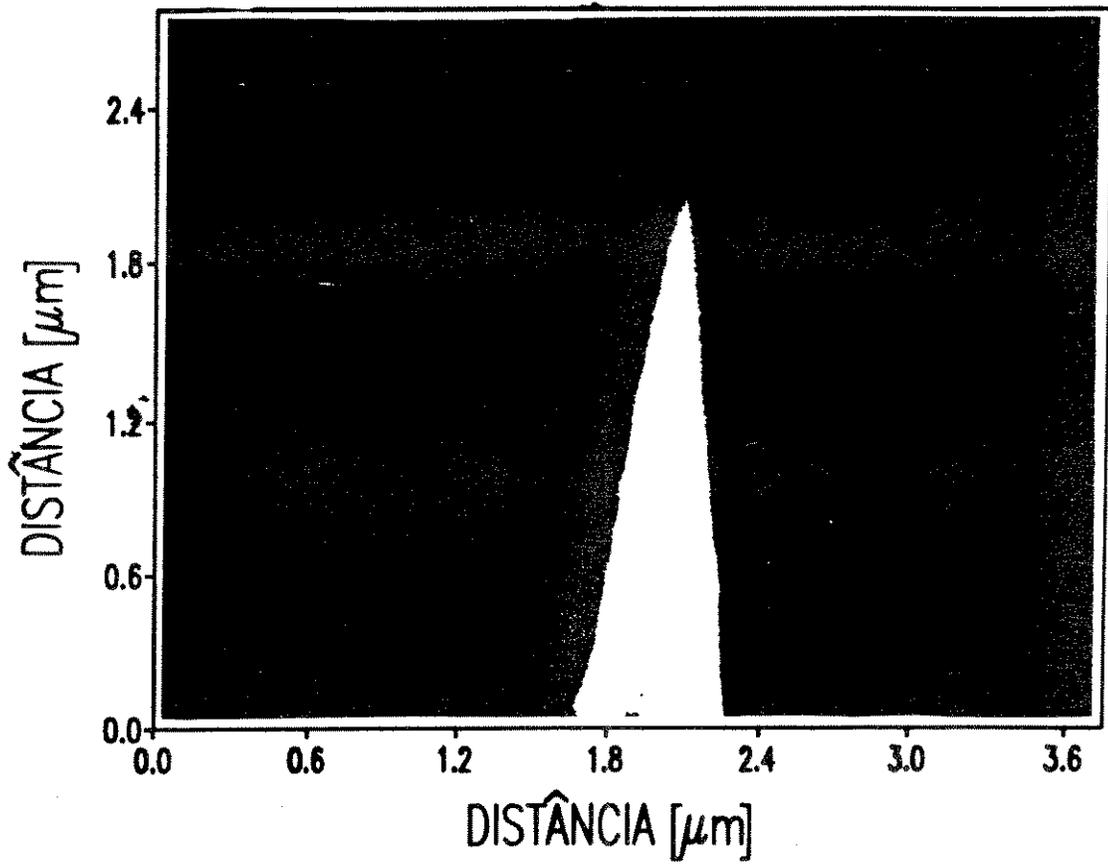


FIG.18 Ampliação ainda maior da amostra apresentada nas FIG.16 e FIG.17.

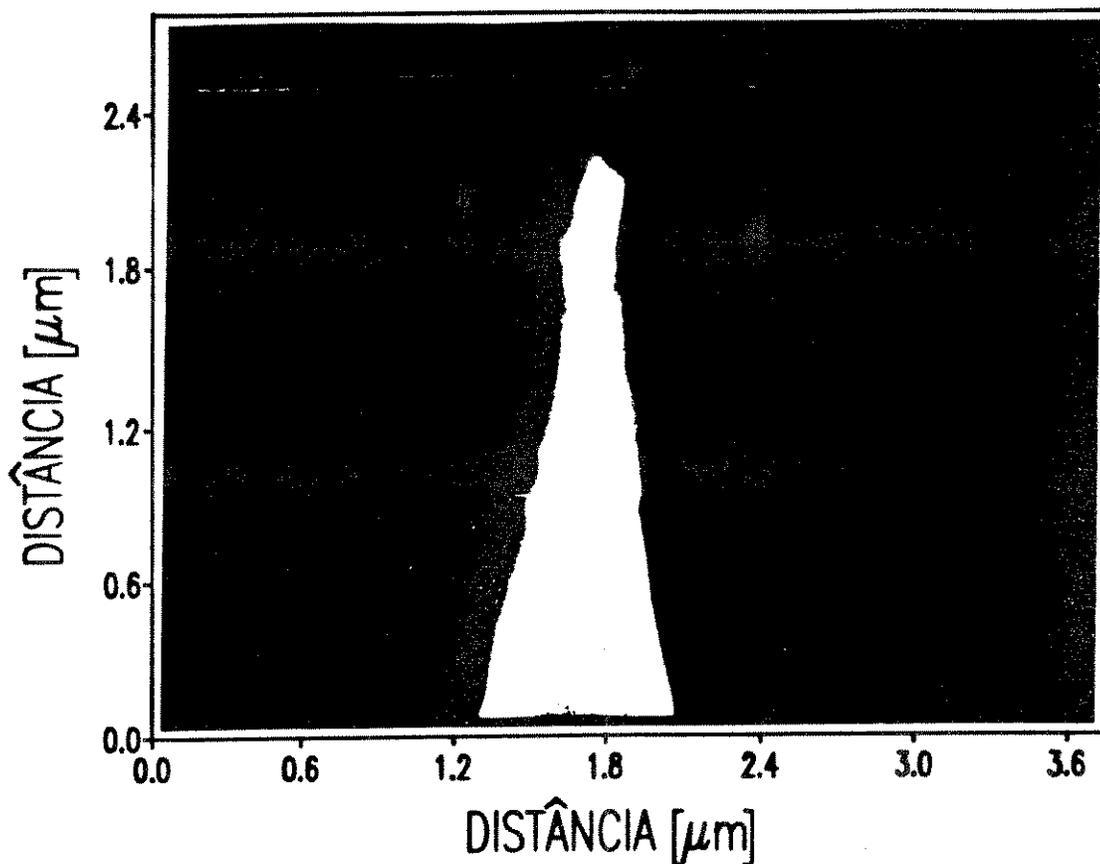


FIG.19 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feita uma corrosão química em uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 50 segundos. Vemos uma forma irregular da ponta, possivelmente causado pela estrutura policristalina do fio.

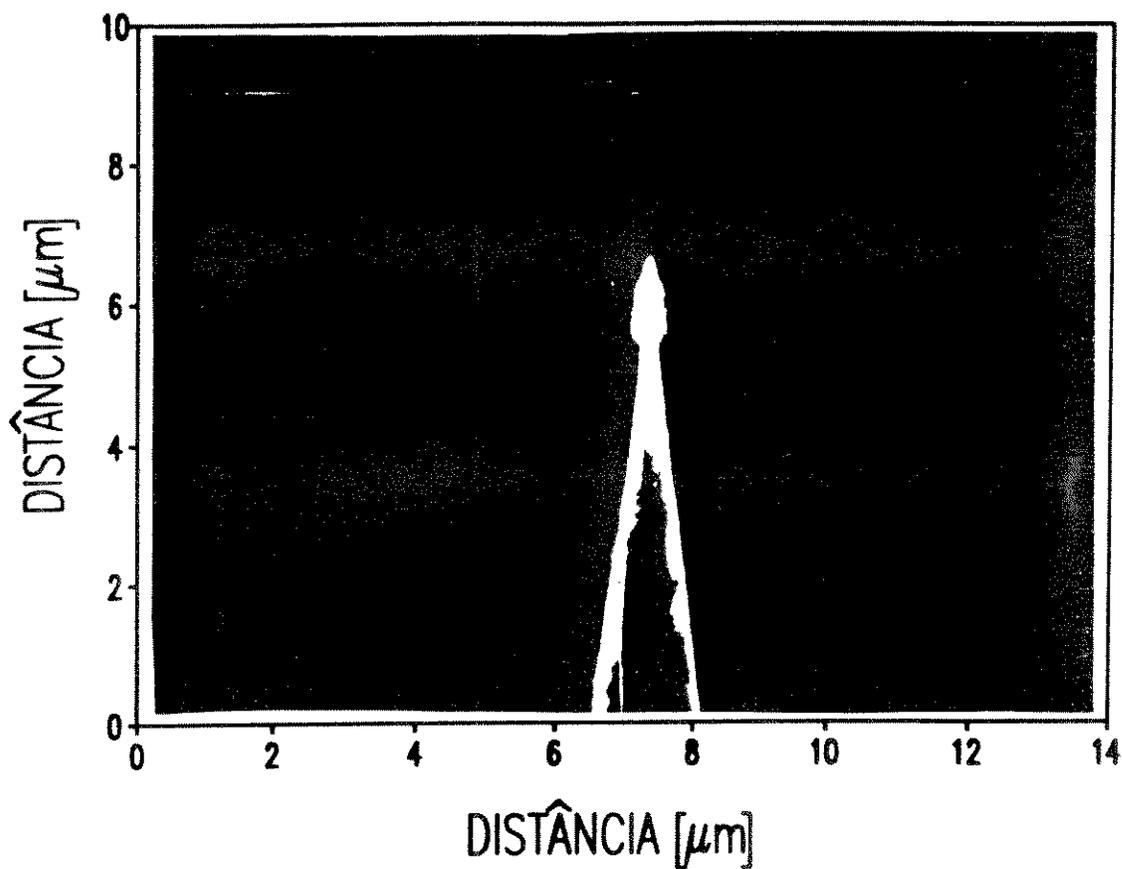


FIG.20 Fotomicrografia de uma ponta de tungstênio produzida pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O. Foi feita uma corrosão a 20mA por 3 minutos e depois a corrente foi baixada para 10mA.

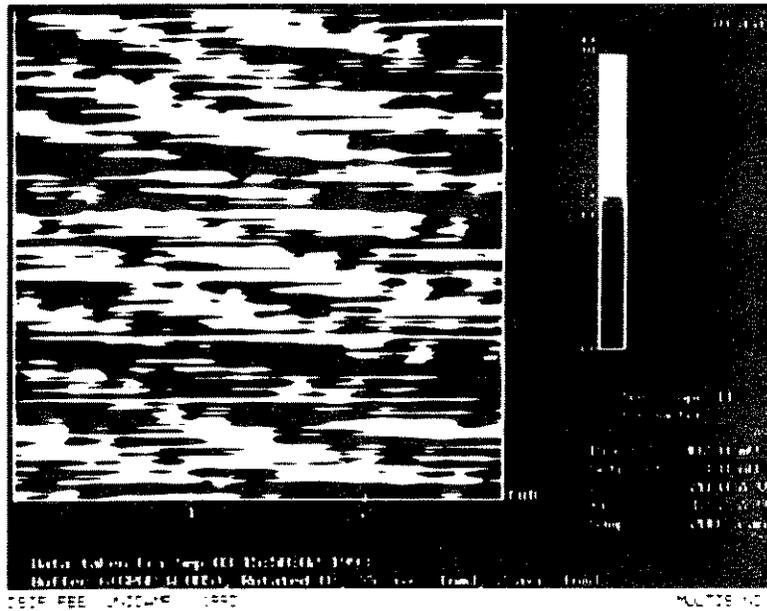


FIG.21 Imagem da superfície do grafite realizada pelo MTE com uma agulha de tungstênio fabricada pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O, tratada com uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 60s e limpa em acetona com ultrassom (imagem não processada).

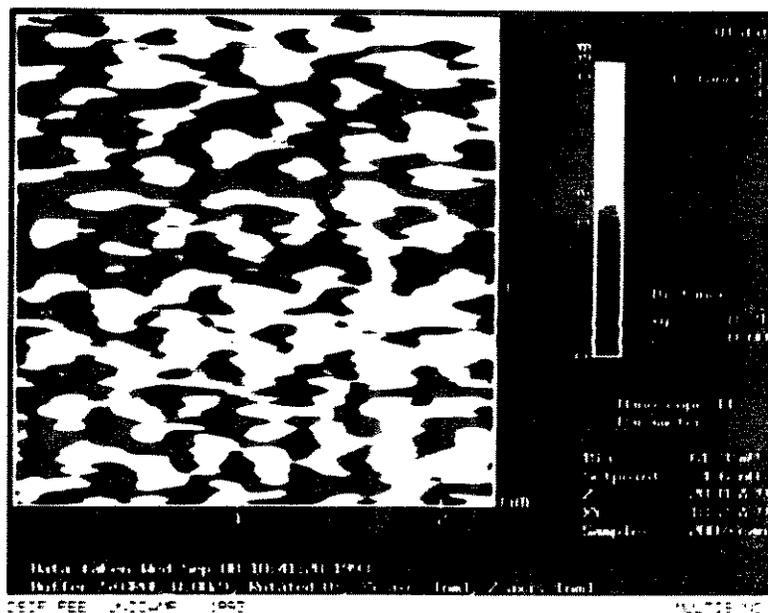


FIG.22 Imagem da superfície do grafite realizada pelo MTE com uma agulha de tungstênio fabricada pela corrosão eletroquímica em uma solução de 20% de KOH em H₂O, tratada com uma solução de HF + HNO₃ + H₂O por 60s e limpo em acetona com ultrassom. Foi eliminado parte do ruído de alta frequência com filtragem de Fourier.

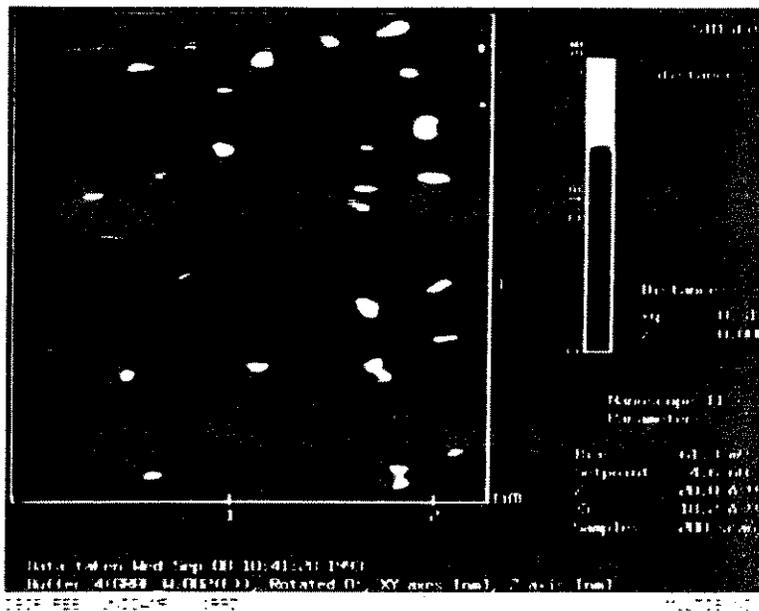


FIG.23 Imagem apresentada na figura anterior após filtragem de Fourier. Podemos observar que o parâmetro da rede está em concordância com o parâmetro da rede do grafite (3,17Å).

V- CONCLUSÕES

Foi demonstrado neste trabalho que podem ser produzidas pontas de qualidade bastante aceitável para a microscopia de tunelamento por um método relativamente simples, utilizando materiais facilmente encontráveis no mercado especializado nacional.

Estudos experimentais e teóricos mais detalhados ainda são necessários para o aprimoramento destas técnicas. Foram obtidas várias imagens do MTE com resolução atômica, o que indica que as pontas produzidas por este método são de boa qualidade. Observando o perfil simétrico mostrado nas fotografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura podemos concluir que devam ser eficientes também para caracterizar topologicamente as estruturas microeletrônicas.

REFERÊNCIAS

- (1)- J.P.Ibe, P.P.Bey, Jr., S.L.Brandow, R.A.Brizzolara, N.A.Burnham, D.P.DiLella, K.P.Lee, C.R.K.Marrian e R.J.Colton, *J.Vac.Sci.Technol.* A8(4), Jul/Aug., 3570, (1990)
- (2)- D.K.Biegelsen, F.A.Ponce, and J.C.Tramontana, *Appl.Phys.Lett.* 50,696 (1987)
- (3)- D.K.Biegelsen, F.A.Ponce, and J.C.Tramontana, *Appl.Phys.Lett.* 54,1223 (1989)
- (4)- G.S.Kelsey, *J.Electrochem.Soc.* 124, 814 (1977)
- (5)- C.C.Addison and N.Logan, *Advan.Inorg.Chem.Radiochem.*, 6, 71 (1964)
- (6)- *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C.Bailar, Pergamon Press, 1st edition, 129, (1973)
- (7)- J.E.Griffith, D.A.Grigg, M.J.Vasile, P.E.Russel e E.A.Fitzgerald, *J.Vac.Sci.Tecnol.* B9(6), 3586, (1991)
- (8)- P.C.Bettler e F.M.Charbonier, *Phys.Rev.* 119, 85, (1960)
- (9)- L.W.Swanson e L.C.Crouser, *J.Appl.Phys.* 40, 4741, (1969)
- (10)- Y.Kuk e P.J.Silverman, *Appl.Phys.Lett.* 48(23), 1597,(1986)
- (11)- H.Wengelnik e H.Neddermeyer, *J.Vac.Sci.Technol.* A8(1), 438, (1990)
- (12)- J.W.Johnson e C.L.Wu, *J.Electrochem.Soc.* 118(12), 1909, (1971)

CAPÍTULO III

FABRICAÇÃO DE PONTAS DE OURO

I- INTRODUÇÃO

As pontas de ouro não podem ser produzidas pelo mesmo método utilizado para o tungstênio devido à sua baixa resistência mecânica. Pontas muito finas só podem ser obtidas com a redução do peso da parte do fio que fica abaixo da região onde ocorre a corrosão. Isto significa que a parte de baixo não pode ser utilizada devido a limitação de seu comprimento entre 2 e 3 milímetros. Para resolver este problema, foi desenvolvido um método simples que faz com que a corrosão pare imediatamente após a ocorrência do corte do fio, sem o uso do circuito eletrônico de controle e que será apresentado na seção III.

Foram utilizados dois eletrólitos diferentes:

I - HF(28%)HNO₃(16%)H₂O

II- HNO₃(10%)H₂O

Com o eletrólito I, a corrosão pode ser feita em uma etapa pois a oxidação e a dissolução ocorrem simultaneamente, mas usando o eletrólito II, são necessárias duas etapas para fazer a ponta. Primeiro devemos fazer a oxidação com uma polarização positiva no fio de ouro e depois devemos fazer a redução para eliminar o óxido, aplicando uma tensão negativa como será relatado neste capítulo.

II- ELETROQUÍMICA

A formação e redução eletroquímica de filmes de óxidos sobre metais nobres, especialmente na platina tem sido ativamente investigados^{1,2,3}. O óxido de superfície formado sobre platina tem sido noticiado como tendo a habilidade de transferir a carga elétrica do metal para a solução reagente sem um aumento

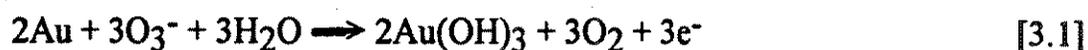
apreciável na espessura do filme, ou seja, o filme de óxido sobre a platina é um condutor eletrônico.

Entretanto, no caso do eletrodo de ouro, o filme anódico pode crescer para uma espessura maior que uma monocamada; a reação de transferência de carga é sempre acompanhada de aumento na camada do filme. Isto significa que o filme de óxido sobre o ouro é um condutor de íon ao invés de condutor de elétron.

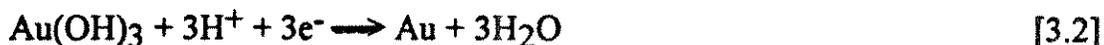
Alguns cientistas^{4,5} tem estudado o filme de óxido sobre o ouro por meio da técnica galvanostática de oxidação e/ou redução. Recentemente, alguns trabalhos tem sido feitos usando a técnica potenciostática combinada com medidas galvanostáticas⁵. Existe ainda um estudo relacionando a quantidade de cargas usadas durante a oxidação e a quantidade de cargas necessárias para fazer a redução catódica⁶. Este estudo, indica que o Au_2O_3 é melhor condutor eletrônico que o $Au(OH)_3$ enquanto que $Au(OH)_3$ é melhor condutor iônico que Au_2O_3 .

Utilizando o eletrólito I, o óxido se desprendia do fio rapidamente na forma de material marrom-escuro que certamente eram compostos de óxido de ouro com flúor. Havia também a formação de uma camada de pó metálico (dourado) na superfície do eletrólito indicando que existe a formação de algum composto instável, provavelmente um composto de nitrato. Outro detalhe observado é que, depois de fazer várias corrosões, o eletrólito ficou com uma cor marrom-clara. Isto indica que na corrosão se formam também compostos iônicos de ouro, tais como Au^{3+} , AuO_2^- e/ou alguns compostos iônicos complexos com flúor e/ou nitrato.

Quando a corrosão foi feita com o eletrólito II, uma grossa camada de óxido ficou presa na região corroída. Com base na literatura [7], podemos concluir que se trata de $Au(OH)_3$. A reação sugerida é:



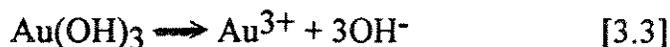
Na redução catódica, a reação pode ser:



o ouro formado pode ficar preso na ponta ou formar algum complexo no eletrólito.

Do mesmo modo do caso em que foi utilizado o eletrólito I, o eletrólito ficou com uma cor marrom-clara indicando também a formação de compostos iônicos.

Outro detalhe é que o óxido desprendido na corrosão, o qual provavelmente é de Au(OH)_3 , depois de alguns dias, se desintegraram formando uma fina camada de ouro preso no fundo do bequer. Isto indica que este óxido é instável neste ácido e a desintegração ocorre pela reação:



Assim o íon retira elétrons do plástico e fica preso no mesmo.

III- MÉTODO EXPERIMENTAL

Como foi mencionado na introdução, para fazer agulhas de ouro, não foi possível empregar o método utilizado no capítulo anterior. O peso da parte de baixo da corrosão deve ser diminuído para o mínimo possível. A utilização da parte superior implica na necessidade de um circuito eletrônico de controle, tornando complexa a sua operação. Além disso o formato da ponta depende da regulagem do circuito e do tamanho do fio em contacto com o eletrólito.

Para evitar todas estas inconveniências, foram desenvolvidos quatro métodos para fazer a corrosão.

i- Usando o método semelhante ao do capítulo anterior com a diminuição do peso da parte de baixo da corrosão diminuindo o comprimento da peça de plástico. Foram observado dois efeitos bastante interessantes: a) Forma-se uma bolha no extremo inferior da peça de plástico que ajuda a diminuir o peso. b) Mergulhando totalmente a peça de plástico no eletrólito e em seguida suspendendo-o até que o extremo superior da peça fique aproximadamente na mesma altura do nível do eletrólito, a

tensão superficial do plástico e do fio fazem com que o nível do eletrólito próximo ao fio fique bem acima do nível normal. O resultado é que a corrosão ocorre acima do nível normal do eletrólito e quando ocorre o corte do fio, como as tensões superficiais desaparecem, o eletrólito fica com o nível plano e a corrosão cessa no mesmo instante. Este método é muito melhor para obter pontas padronizadas que o método que utiliza o circuito eletrônico e com a vantagem de ser muito mais simples. O eletrólito utilizado é o eletrólito I apresentado na primeira secção. A agulha fabricada por este método é apresentada nas figuras 1 e 2.

ii- Este método consiste simplesmente em fazer a corrosão utilizando a mesma esquema do método anterior mas eliminando a peça de plástico e mergulhando a ponta da agulha aproximadamente 3mm no eletrólito. Aplica-se uma tensão positiva no fio de ouro de modo que a corrente elétrica fique entre 10 e 20mA como no método anterior. O tempo necessário para a corrosão depende do estado da ponta e pode ser entre 5 a 30 minutos. As figuras 4 e 5 mostram a agulha produzida por este método.

iii- O terceiro método utiliza o eletrólito II com a mesma esquema do primeiro método. A ponta fica coberta com uma camada de Au(OH)_3 que é muito mais rígido que o ouro. Com um aparelho de limpeza por ultrassom, uma parte da ponta pode ser quebrada formando uma ponta bastante curto. Acreditamos que pontas feitas por este método seja interessante para ser utilizado em superfícies atômicamente planas. Certamente não podem ser feitas várias pontas com a mesma padronização, como ocorre com as pontas feitas por corte mecânico. A fotomicrografia da figura 10 mostra a forma de uma agulha fabricada por este método.

iv- O último método utiliza a esquema do segundo método com o eletrólito II. Neste método, uma tensão positiva é aplicada no fio de ouro que se cobre com uma grossa camada de Au(OH)_3 . Depois é aplicada uma tensão negativa para fazer a redução do

óxido e eliminá-lo. Uma agulha fabricada por este método é mostrada nas figuras 14 e 15.

IV- RESULTADOS E CONCLUSÕES

As pontas produzidas pelo método (i) ficaram com dimensões de mesma ordem de grandeza que as de tungstênio sem o processo de afinamento (figuras 1 e 2). Obteve-se imagens no MTE com resolução atômica, mas com bastante ruído, que podem ter sido causadas pela presença de impurezas (figura 3). Esta ponta, mesmo depois de tratada com solução de HF(10%)H₂O por aproximadamente 60 minutos, não produziu imagens melhores. Isto pode ter sido causado por problemas na amostra de grafite pois os ruídos de alta frequência diminuíram bastante. Apenas em varreduras com dimensões muito pequenas as imagens atingiram a resolução atômica.

As pontas produzidas pelo método (ii) apresentaram tipicamente formas triangulares indicando que a amostra é monocristalina, ocorrendo uma corrosão seletiva por camadas cristalinas. Os ângulos típicos em torno de 60° indicam o ataque preferencial na direção <111> da estrutura CFC (cúbica de face centrada) do ouro (figuras 4 e 5). Esta ponta produziu imagens de boa qualidade (figuras 6-10).

A ponta produzida pelo método (iii) ficou com o raio da curvatura maior que aquelas obtidas pelos outros métodos (figura 10). Esta ponta não produziu imagens com resoluções atômicas inicialmente, mas depois de tratada com uma solução de 10% de HF em água por 30 minutos, produziu várias imagens com resolução atômica (figuras 11-13).

A ponta produzida pelo método (iv) também ficou facetada indicando uma corrosão seletiva do mesmo modo que o método ii (figuras 14 e 15). Esta ponta também produziu imagens com resolução atômica (figuras 16-17).

O método que produziu a melhor ponta foi aquele descrito em (ii) anteriormente (figuras 4 e 5), e pode-se melhorar a qualidade da ponta tratando em uma solução de HF + H₂O pois, como foi visto na secção II, o óxido de ouro é instável nesta solução e assim, é eliminado. Analisando as fotomicrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, podemos concluir que pontas de ouro não são muito boas para o uso em microeletrônica para caracterizar a superfície devido ao seu formato. Estas pontas entretanto apresentam melhores resultados para caracterizar superfícies atômicamente planas.

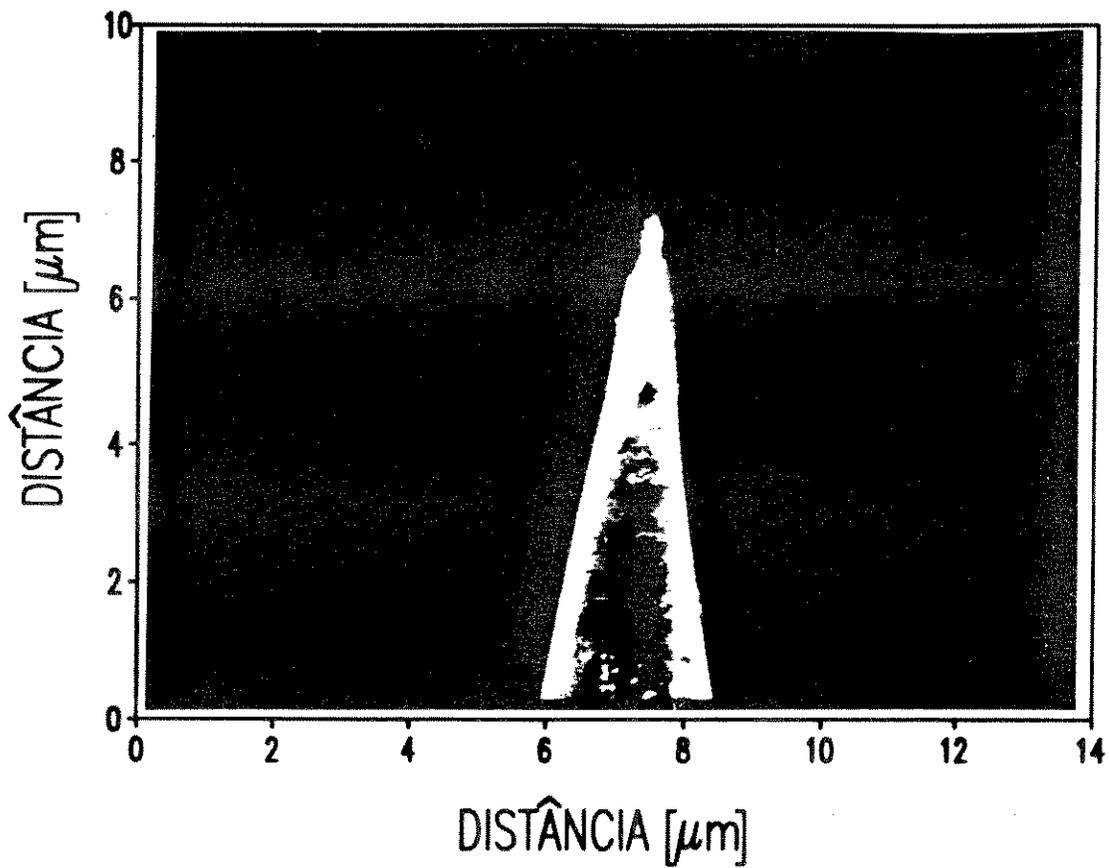


FIG.1 Fotomicrografia de uma ponta de ouro fabricada pelo método (i) descrito anteriormente e enxaguado em água DI.

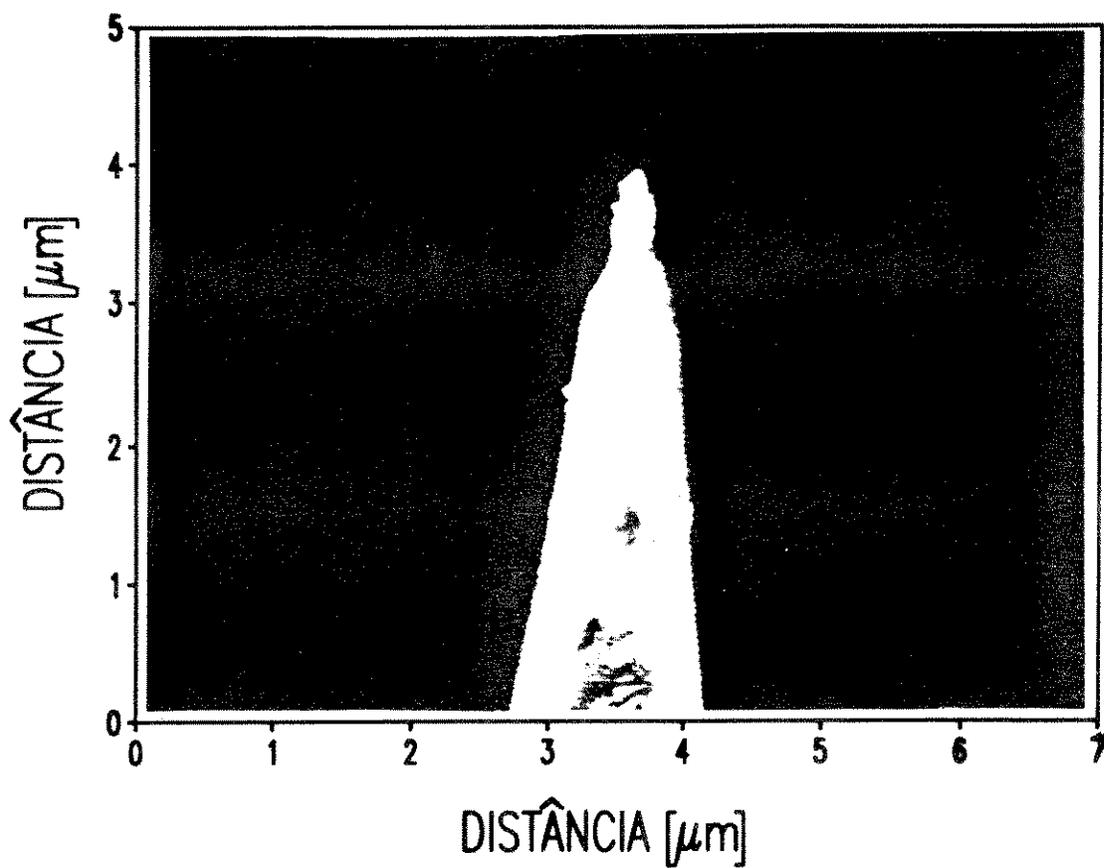


FIG.2 Mesma amostra da figura anterior com amplificação dobrada.

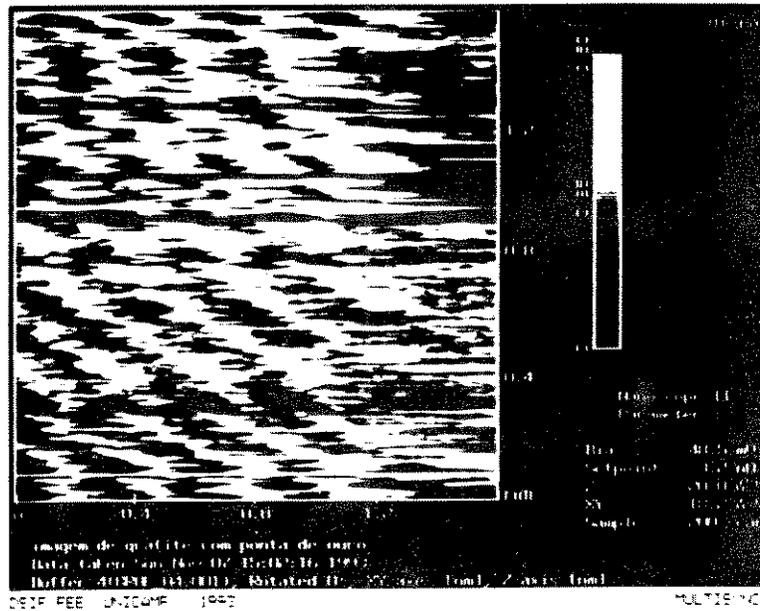


FIG.3 Imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a agulha mostrada nas figuras 1 e 2 (imagem não processada).

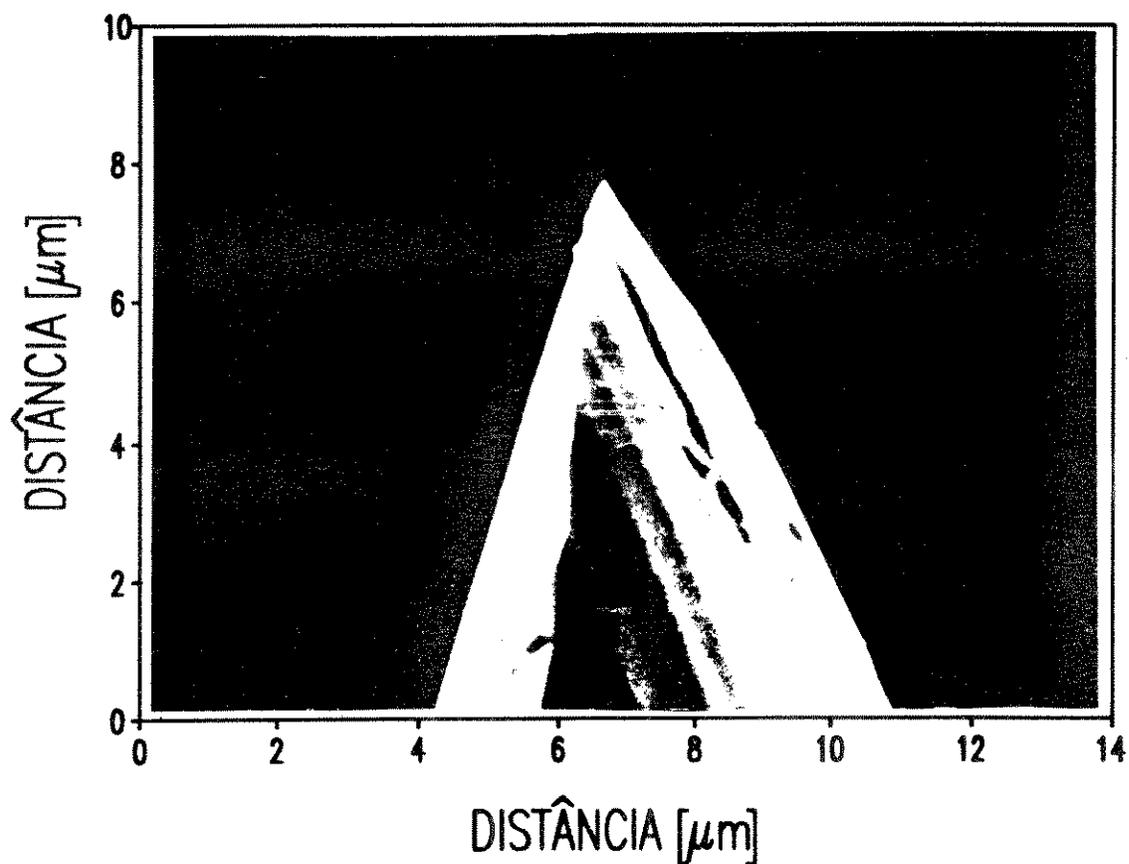


FIG.4 Fotomicrografia de uma ponta de ouro produzida pelo método (ii) descrito anteriormente, enxaguado e limpo em ultrassom com água DI. O ângulo da ponta é em torno de 60° .

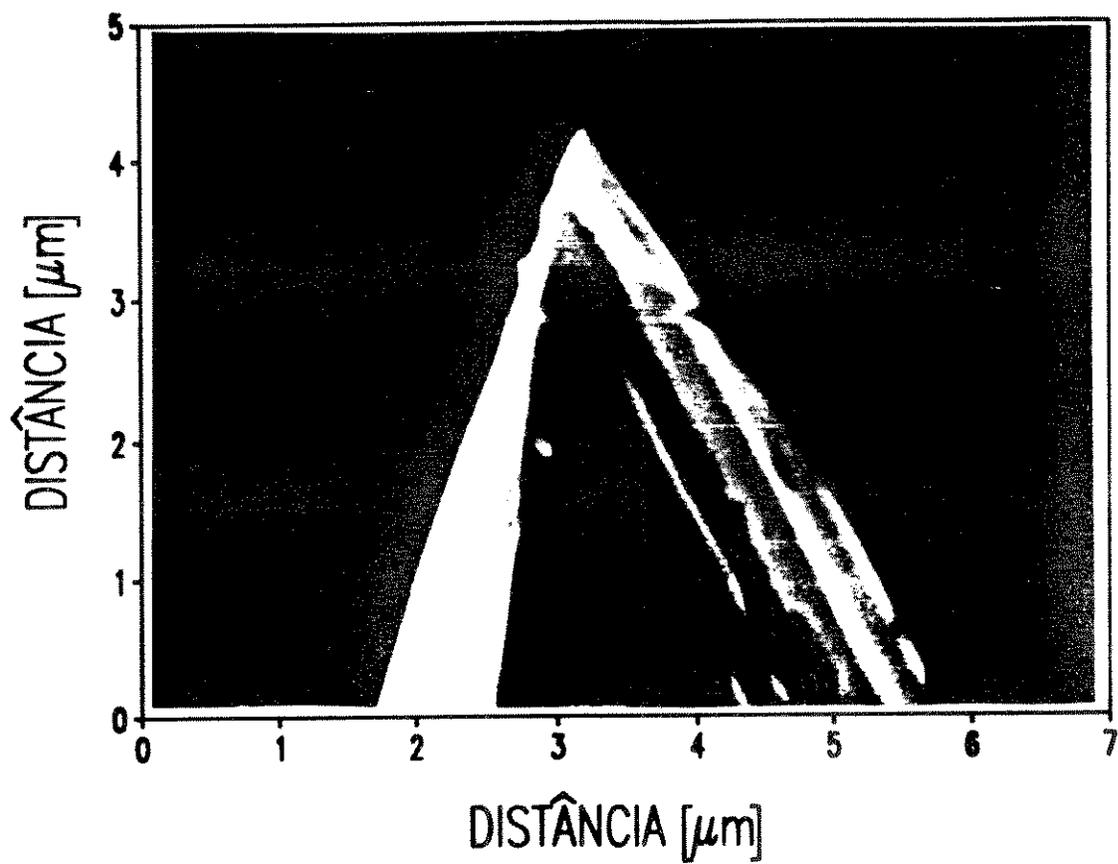


FIG.5 A mesma amostra da figura anterior com amplificação dobrada.

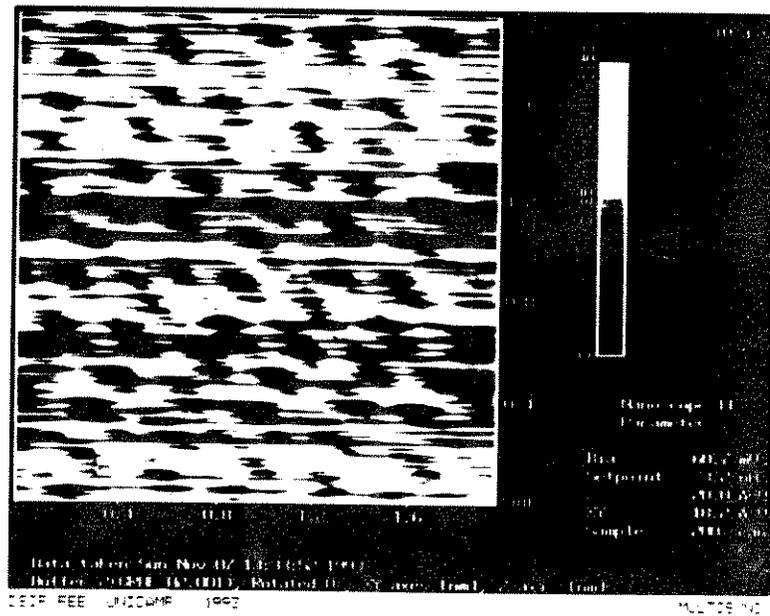


FIG.6 Imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a ponta mostrada nas figuras 4 e 5 (imagem não processada).

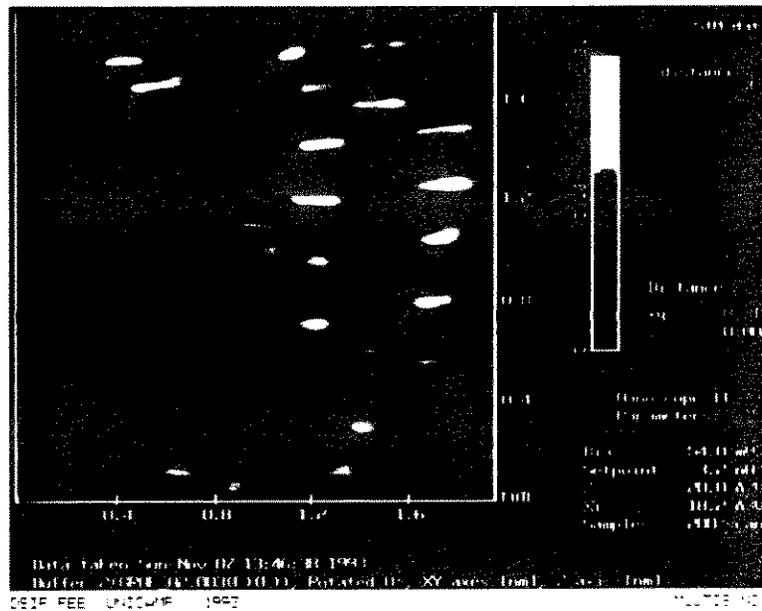


FIG.7 Imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a ponta mostrada nas figuras 4 e 5 após filtragem de Fourier.

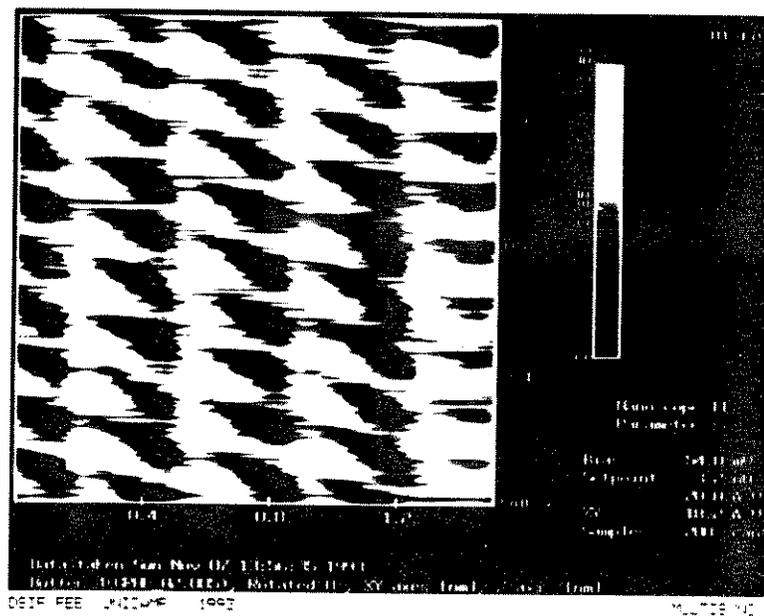


FIG.8 Imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a ponta mostrada nas figuras 4 e 5 (imagem não processada).

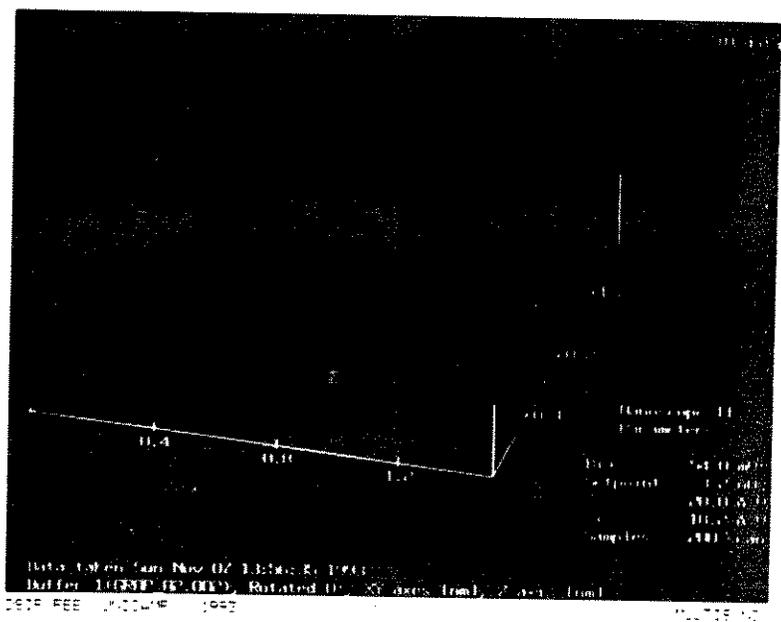


FIG.9 Imagem apresentada na figura anterior, após filtragem de Fourier e com mudança no ângulo de visão.

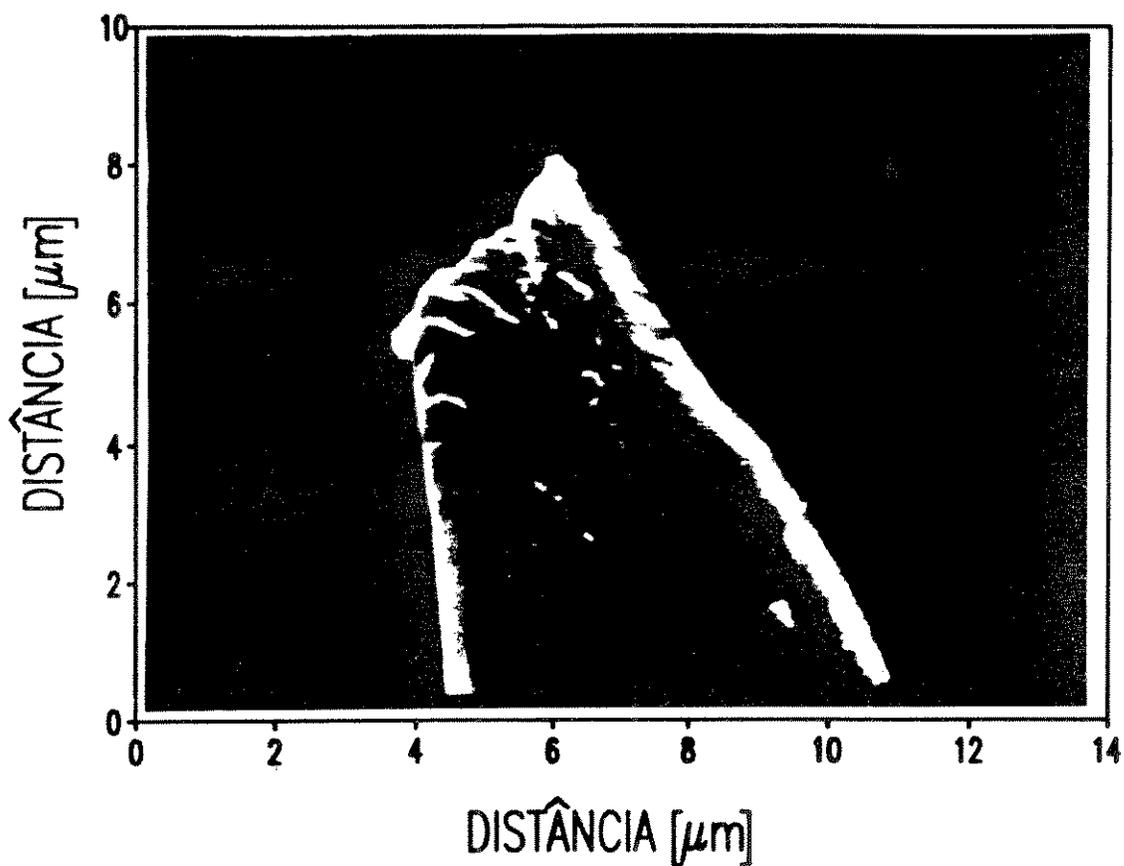


FIG.10 Fotomicrografia de uma ponta de ouro produzida pelo método (iii) descrito anteriormente. Esta ponta não produziu imagens com resoluções atômicas inicialmente, mas depois de tratada em uma solução de 10% de HF em água por 30 minutos, produziu as imagens apresentadas a seguir.

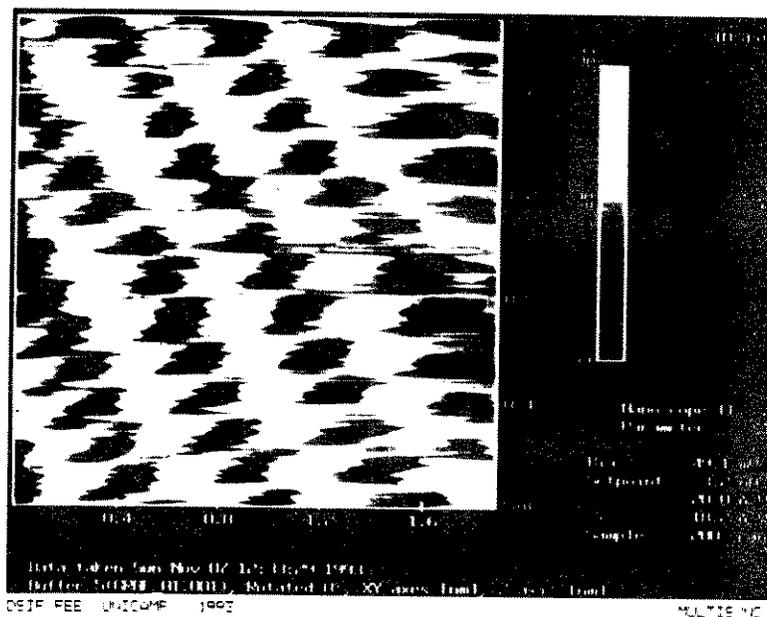


FIG.11 Imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a ponta de ouro mostrada na figura 10 depois de tratada com uma solução de $\text{HF}(10\%)\text{H}_2\text{O}$ por 30 minutos (imagem não processada).

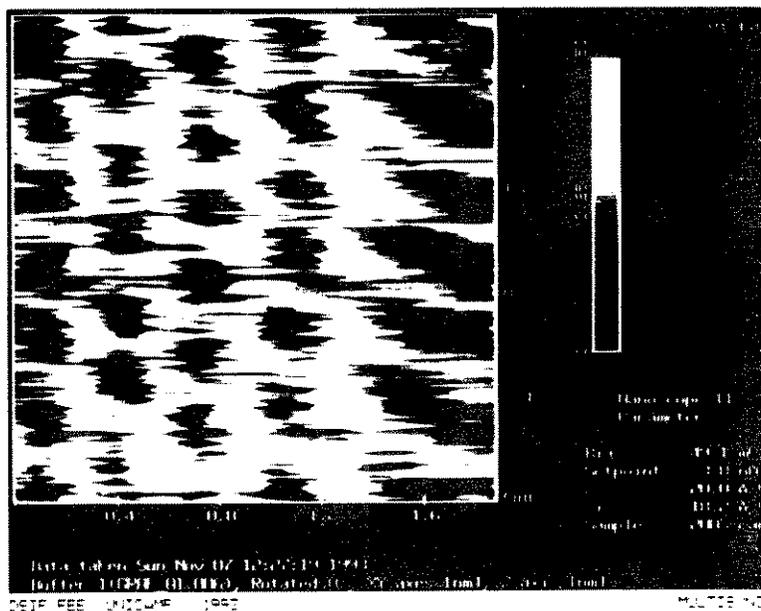


FIG.12 Outra imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a ponta de ouro mostrada na figura 10 depois de tratada com uma solução de HF(10%)H₂O por 30 minutos (imagem não processada).

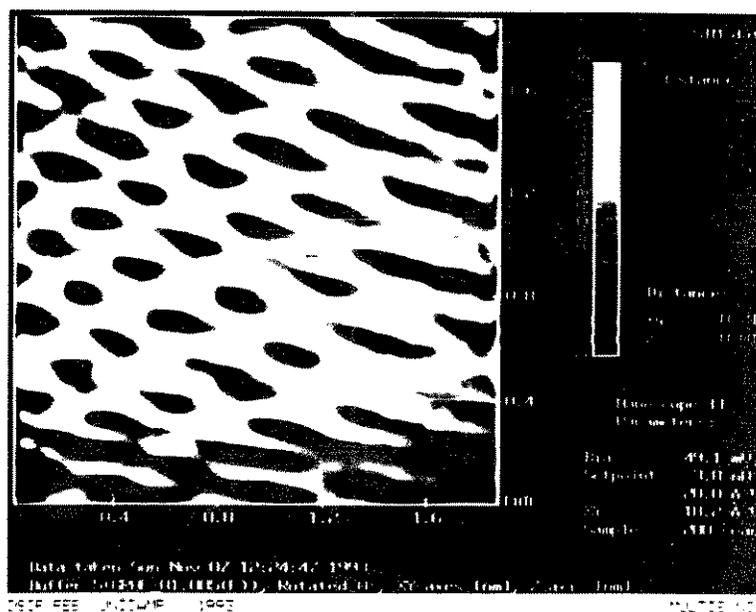


FIG.13 Imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a ponta de ouro mostrada na figura 10 depois de tratada com uma solução de HF(10%)H₂O por 30 minutos e após filtragem de Fourier.

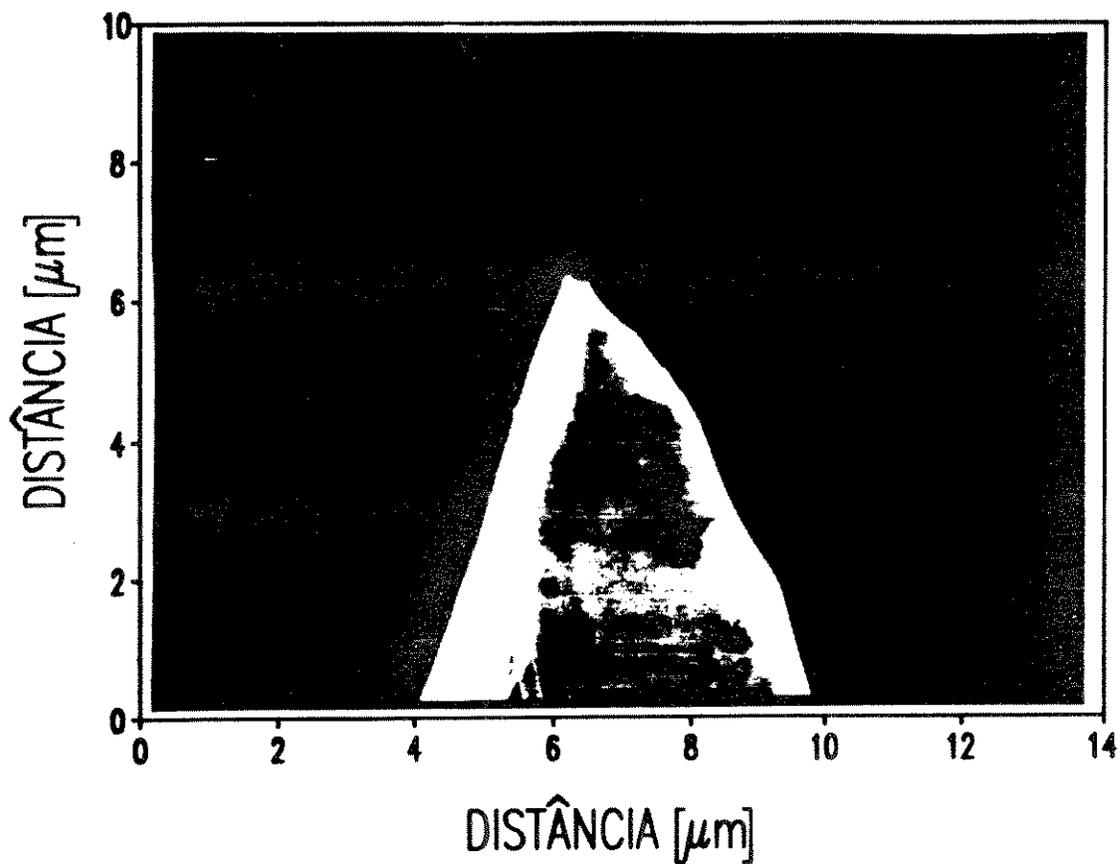


FIG.14 Fotomicrografia de uma ponta de ouro produzida pelo método (iv) descrito anteriormente, enxaguado e limpo em ultrassom com água DI.

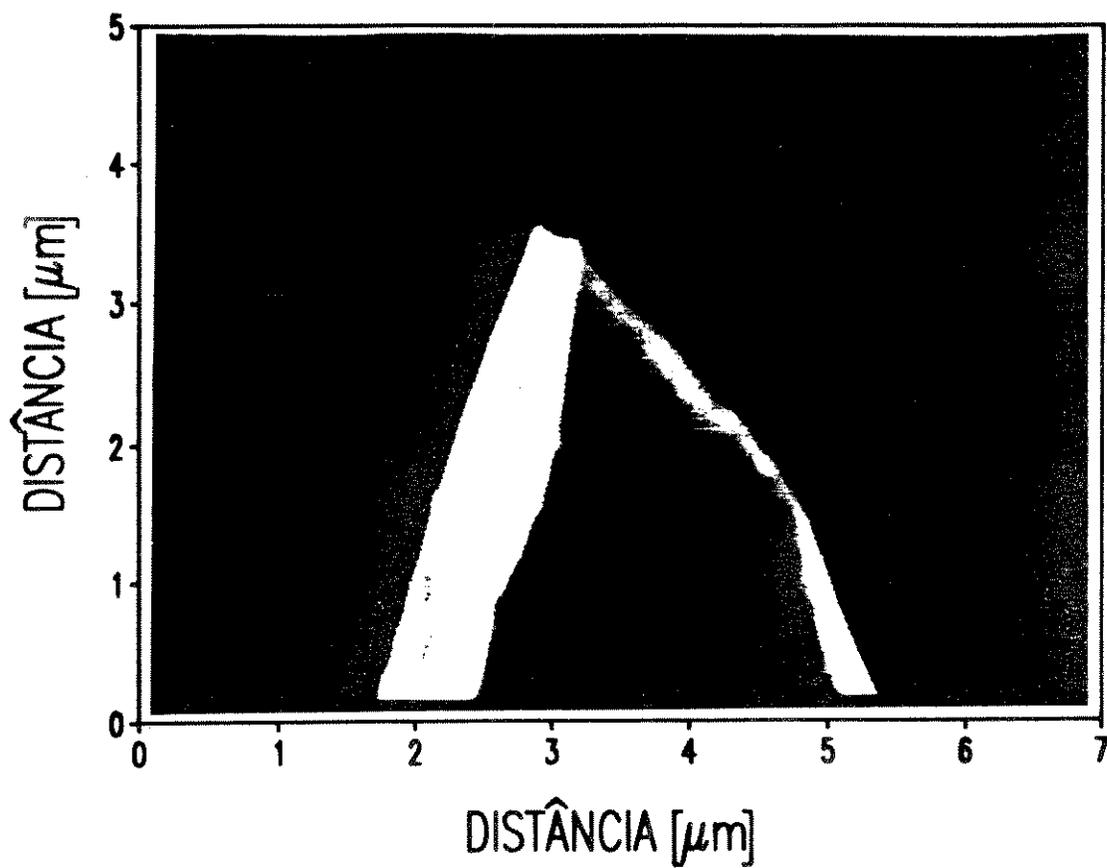


FIG.15 A mesma amostra da figura anterior com aumento dobrado.

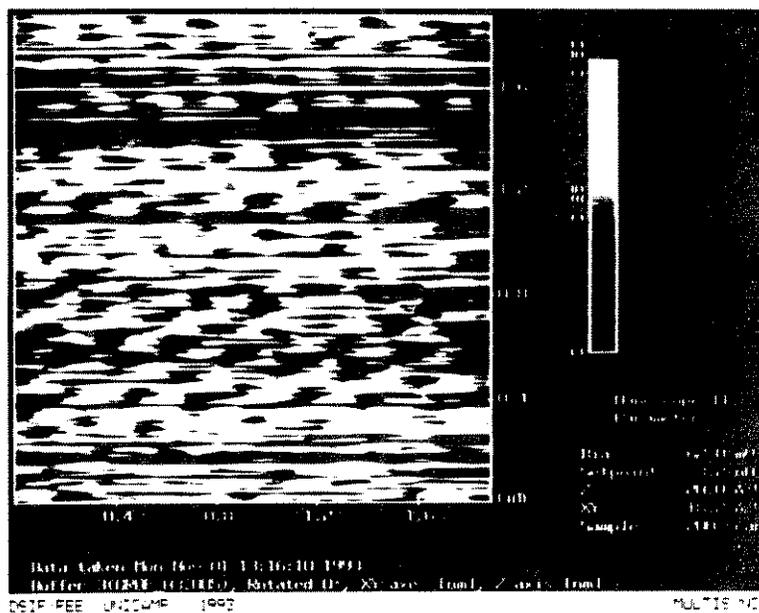


FIG.16 Uma imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a ponta de ouro mostrada nas figuras 14 e 15 (imagem não processada).

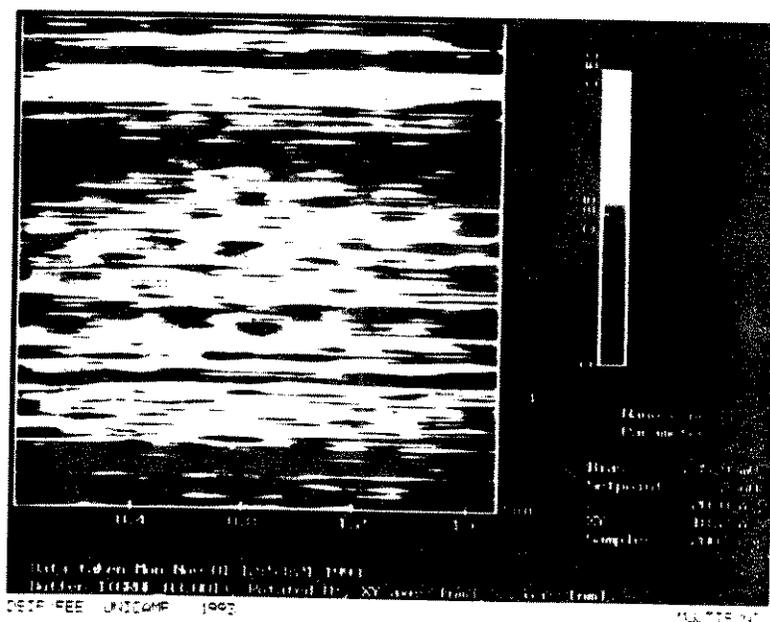


FIG.17 Outra imagem da superfície do grafite obtida no MTE usando a ponta de ouro mostrada nas figuras 14 e 15 (imagem não processada).

REFERÊNCIAS

- (1)-S.W.Feldberg, C.E.Enke, and C.E.Briker, J.Electrochem.Soc., 110, 826 (1963)
- (2)-H.A.Laitinen and C.G.Enke, J.Electrochem.Soc., 107, 773 (1960)
- (3)-A.Hickling and W.H.Wilson, J.Electrochem.Soc., 98, 425 (1951).
- (4)-S.Barnartt, J.Electrochem.Soc., 106, 722 (1959)
- (5)-S.B.Brummer and A.C.Makrides, J.Electrochem.Soc., 111, 1122 (1964)
- (6)-Kotaro Ogura, Shiro Haruyama and Kyuya Nagasaki, J.Electrochem.Soc., 118(4), 531 (1971)
- (7)-Sidney Barnartt, J.Electrochem.Soc., 106(8), 722 (1959)

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS

Demonstramos a viabilidade de fabricação de alguns tipos de pontas para o MTE com equipamentos simples. O interesse em produzir pontas não é apenas o de redução dos custos operacionais do MTE, mas também tem o objetivo de produzir pontas com perfil adequado para diferentes finalidades, pois vários estudos indicam que as propriedades da ponta influem fortemente nas imagens produzidas pelo MTE. A fabricação de pontas também se torna necessária quando precisamos de pontas feitas com materiais de tipos diversos, pois não existe disponibilidades ou grandes variedades de pontas comercialmente, mesmo no mercado internacional.

Observamos em nossos experimentos que as pontas de ouro são mais adequadas para caracterizar superfícies atômica e planas sendo obtidas imagens da superfície do grafite com resolução atômica de ótima qualidade. Analisando os resultados desta tese e as referências apresentadas podemos esperar que as pontas de tungstênio produzidas de forma descrita no capítulo II são melhores para caracterizar os perfis de superfícies trabalhadas como as utilizadas pelas estruturas dos circuitos integrados. Infelizmente não foram possível realizar imagens deste tipo devido a dificuldade em obter amostras adequadas.

A boa qualidade das pontas, principalmente as de ouro, e das imagens da superfície do grafite obtidas são surpreendentes devido à simplicidade dos aparelhos utilizados e do pequeno número de agulhas produzidas. Todas as pontas de ouro escolhidas produziram imagens da superfície do grafite com resolução atômica como foi visto anteriormente. Isto pode indicar a facilidade de produzir pontas padronizadas.

Estudos mais detalhados das pontas, dos processos de fabricação e o aprimoramento destas técnicas mediante um modelamento adequado, são colocados aqui como propostas para futuros trabalhos nesta área.