



Marcelo Fukui n.º 943

Engenheiro Eletricista

Universidade Federal do Paraná - 1989.

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

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Marcelo Fukui

e aprovada pela Comissão Julgadora em Abril, 92.

  
Orientador

TÉCNICAS DE MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS (MTE) E MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA) APLICADAS AO ESTUDO DE SUPERFÍCIES DE GRAFITE E DIAMANTE.

Orientador: Professor Vitor Baranauskas

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Elétrica

Departamento de Semicondutores Instrumentos e Fotônica

ABRIL DE 1992

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL



## RESUMO

As técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) e Microscopia de Força Atômica (MFA) são extremamente poderosas para a análise morfológica de superfícies, indo da escala micrométrica a escala atômica. Nesta tese fazemos uma revisão teórica de seus princípios com o objeto de esclarecer as análises posteriores. Foram realizadas imagens de Grafite Pirofítico Altamente Orientado (HOPG) á nível atômico por MTE e MFA, a fim de: exarcebar as diferenças fundamentais entre a MTE e MFA; utilizar o grafite HOPG como uma amostra de escala atômica "padrão"; otimização dos parâmetros - como corrente, tensão, força, velocidade de varredura, etc. - a fim de otimizarmos as técnicas com uma amostra conhecida, proporcionando então, uma referência para posteriores trabalhos com grafites intercalados, grafites naturais, e outros. Empregamos a MFA também na análise de filmes de diamante crescidos pelo processo de deposição química a partir da fase vapor, cujos resultados propiciaram imagens atômicas de sua superfície.



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer:

Ao Professor Vitor Baranaukas pela orientação durante meu curso de mestrado;

Ao Américo Carnevale F<sup>o</sup>. por introduzir-me aos conhecimentos de MTE e MFA;

Ao Alfredo Peterlevitz pela revisão de meu trabalho e suas valiosas sugestões;

Aos amigos Cesar R. Rodrigues e Nivaldo A. Parizotto, gostaria de fazer um agradecimento especial, pelo auxílio na elaboração deste trabalho e principalmente, pelo apoio e dedicação nos momentos decisivos.

A minha família, Papai, Mamãe, Midori, Jô, Emi, Minho, Ane, Lelê, Duda e Juninho, agradecer-lhes nunca poderia fazer o bastante, e creio, seria desnecessário, porém não poderia deixar de citar que sem o seu apoio, não concluiria este trabalho.

E finalmente à Regina, pela paciência e compreensão durante os seis anos e meio.



## CONTEUDO

### CAPITULO I - INTRODUÇÃO À MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS (MTE) E MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA).

I.1 - Introdução	PAG. I.1
I.2 - Microscópio de Tunelamento de Elétrons (MTE)	PAG. I.2
I.2.1 - Desenvolvimento Histórico e Princípios Físicos	PAG. I.2
I.2.2 - Modelamento da corrente de Tunelamento	PAG. I.8
I.2.3 - Características Instrumentais e Tópicos de Projetos	PAG. I.11
I.3 - Microscópio e Força Atômica (MFA)	PAG. I.15
I.3.1 - Histórico e Princípios Físicos	PAG. I.15
I.3.2 - Características Instrumentais e Tópicos de Projetos	PAG. I.17
Referências	PAG. I.19

### CAPITULO II - Análise da superfície de grafite pirolítico por MTE e MFA

II.1 - Introdução	PAG. II.1
II.2 - Amostras Utilizadas	PAG. II.2
II.3 - Descrição do Equipamento	PAG. II.3
II.4 - Análise da Superfície do Grafite HOPG por MTE	PAG. II.7
II.4.1 - Procedimento Experimental e Tratamento dos Dados	PAG. II.8
II.5 - Análise da Superfície de Grafite HOPG por MFA	PAG. II.13
II.5.1 - Introdução	PAG. II.13



II5.2 - Procedimentos e Observações Experimentais	PAG.II.13
II.6 - Discussões de Resultados	PAG.II.15
Referências	PAG.II.17
<b>CAPITULO III - Análise da Superfície de Diamante CVD e Colágeno por AFM</b>	
III.1 - Caracterização do Processo de Crescimento de Filmes por MFA	PAG. III.1
III.2 - Utilização do MTE e MFA como Instrumental de Análise de	
<b>Materials Biológicos</b>	PAG. III.8
Referências	PAG.III.12



## CAPITULO I - INTRODUÇÃO A MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS (MTE) E MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA).

### I.1 - Introdução

A possibilidade de compreender a estrutura básica da matéria tem, por longo tempo, se apresentado como um desafio para filósofos e cientistas. Compreender sua estrutura permite a compreensão de suas propriedades, o que por sua vez leva à síntese e mesmo à modificação controlada de nosso ambiente.

Historicamente, os primeiros instrumentos empregados no problema da elucidação da estrutura atômica fizeram uso da difração de ondas. Porém na prática, os espectros de difração não resultam da interação da radiação com átomos individuais, mas são precisos muitos deles (na forma de moléculas pequenas ou uma muito grande, como um cristal) para obter a informação estrutural desejada, que se faz conhecer como uma propriedade média do sistema amplo.

Há meios pelos quais é possível "ver átomos" individuais. As primeiras imagens de átomos obtiveram-se com o microscópio iônico de campo, inventado por Erwin Müller. Um segundo método pelo qual se podem obter imagens de átomos é o microscópio eletrônico, porém os mais novos desenvolvimentos nesta área são: o microscópio de tunelamento de elétrons (MTE) e o microscópio de força atômica (MFA). Os princípios físicos nos quais estes dispositivos se baseiam serão tratados na próxima secção, com um breve comentário de alguns modelamentos propostos, seus modos de

operação, o posicionamento ponta de prova-amostra (no decorrer do trabalho será tratado simplesmente por ponta-amostra) e o isolamento de vibrações. No capítulo II serão apresentados imagens de grafite pirolítico altamente orientado (em inglês High Oriented Pyrolytic Graphite - HOPG) com o intuito de comparar estas duas técnicas para sua análise de seus parâmetros variáveis, e por fim, no capítulo III a apresentação de dois trabalhos desenvolvidos no laboratório do Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica - DSIF.

## 1.2 - Microscópio de Tunelamento de Elétrons (MTE).

### 1.2.1 - Desenvolvimento Histórico e Princípios Físicos

Para esclarecer os princípios físicos envolvidos no MTE, é conveniente apresentarmos uma breve retrospectiva histórica da Mecânica Quântica.

Estendendo as hipóteses de Louis V. de Broglie, foi postulada por Erwin Schrödinger (1925) a famosa equação[2]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}, \quad \text{Eq. I.1}$$

onde  $\hbar = h / (2\pi)$  é a constante de Plank,  $m$  é a massa,  $x$  é a variável unidimensional,  $t$  é a variável temporal,  $\Psi(x,t)$  é a *função de onda*,  $V(x)$  é a energia potencial. Esta equação, se aplicada ao caso do chamado *poço quadrado finito*, gera resultados classicamente inesperados. Como foge do

escopo deste texto o desenvolvimento minucioso desses resultados que, de resto, encontram-se em livros básicos de Física Moderna (e.g., Ref<sup>s</sup>. 3 a 6), interessa-nos aqui, apenas uma descrição qualitativa do comportamento das *funções de onda*  $\psi(x)$ , solução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad \text{Eq. I.2}$$

Neste caso (Fig.I.1), a solução é específica para cada região da energia potencial, dada por:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{para } x < 0 \text{ e } x > a; \\ V_0, & \text{para } 0 < x < a. \end{cases}$$

Nas regiões classicamente permitidas  $x < 0$  e  $x > a$ , a energia total  $E$  de uma onda proveniente da esquerda é maior do que a energia potencial  $V(x)$  e as autofunções são oscilatórias; no interior da barreira ( $0 < x < a$ ),  $E < V(x) = 0$  e a autofunção decresce exponencialmente (Fig. I.1).

Classicamente, uma partícula proveniente da esquerda deveria colidir com a barreira e, no caso de colisão elástica, retornar para a esquerda, com a mesma velocidade (em módulo) na ausência de atrito, pois  $E < V_0$ . O que a Mecânica Quântica mostrou é que a matéria apresenta comportamento ondulatório e que, portanto, existe uma probabilidade não-nula da onda atravessar a barreira, fenômeno este conhecido por *efeito túnel* ou *tunelamento*.

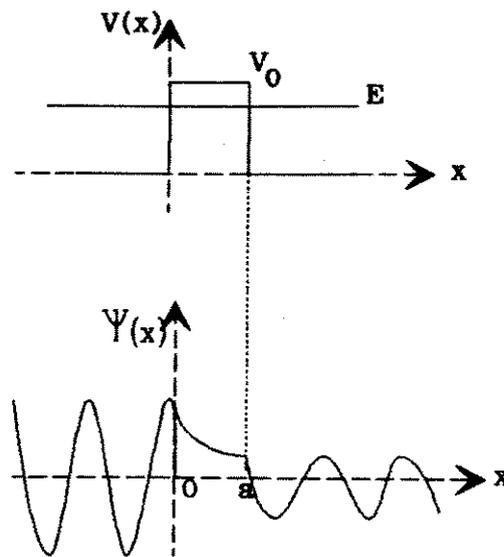


Fig.1.1 - Tunelamento por uma barreira de potencial finita .

Este modelo, embora simples, serviu para os nossos propósitos, a saber, motivar a apresentação dos princípios básicos de operação do MTE e, por outro lado, ilustrar muitas situações reais.

As primeiras aplicações desta previsão devem-se aos trabalhos de Julius Robert Oppenheimer sobre a autoionização do hidrogênio atômico (1928) [3], e os de George Gamow (1928), R. W. Gurney e E. U. Condon (1929) sobre o decaimento alfa [3] - [8]; nestes últimos casos, usando um modelo similar ao supramencionado, conquanto mais elaborado (e. g., o potencial fora do poço apresenta uma queda aproximadamente exponencial). A aplicação mais famosa, no entanto, é provavelmente o chamado *dispositivo de Esaki* ou *diodo túnel* [3], [4], [6].

A primeira aplicação instrumental, todavia, foi o *topografiner*, de Russel e Young *et al.* [2], [9], [10], um instrumento de levantamento



microtopográfico de superfície, em muito semelhante ao MTE, mas incapaz de atingir resolução atômica, provavelmente devido ao isolamento insuficiente de vibrações e ao grande espaçamento entre ponta e amostra (100-1000 Å [9], enquanto no MTE é de aproximadamente 10 Å [11]).

Os primeiros trabalhos na área de tunelamento de Binnig e Rohrer (1982) constituíram em demonstrar a exeqüibilidade do tunelamento através de uma barreira de vácuo [2], [12]. Isto porque, embora os primeiros trabalhos teóricos de aplicação na Física de Estado Sólido tenham aparecido no contexto do tunelamento ao vácuo, ou através de uma barreira de vácuo [13], conforme Binnig e Rohrer: "O tunelamento como uma ferramenta espectroscópica, foi desenvolvido exclusivamente para barreira de estado sólido" e os inúmeros experimentos usando barreira de vácuo falharam devido a "problemas de vibração" [2], [12]. Ainda em dezembro de 1982, apresentou-se o primeiro artigo [11] sobre o MTE (até então restrito aos eventos internos da IBM) incluindo uma descrição completa do instrumento, na época já na segunda geração, tendo abandonado a parafernália anterior, que incluía um sistema de isolamento de vibrações por levitação a supercondutores, combinado com amortecimento por corrente de Foucault, além de exigir as incômodas bombas de ultravácuo (UHV), trabalho em temperaturas criogênicas, etc.

Seguiu-se uma profusão de trabalhos, destes e de um número cada vez maior de pesquisadores. Mais adiante, faremos referências a alguns trabalhos do período; agora, cabe mencionar que o desenvolvimento do MTE tem sido, quer na direção ao seu uso em outros ambientes (como a unidade desenvolvida para inserção num *dewar* de hélio líquido [14], e outros modelos para uso, e.g., em ar ou líquidos [15], soluções salinas [9], [16],



etc.), quer em direção a instrumentos cada vez mais simples [2], [11], [17], [18]. A tendência de simplificação começou, como dissemos, pelo abandono da levitação supercondutora (três meses mais tarde) [2], [11], [17], [18], substituindo-a por um sistema de molas em estágio duplo, terminadas com amortecedores de viton (as molas usadas tendiam a amortecer vibrações maiores que 1 Hz, mas isto não valia para as vibrações que se propagavam através das molas [9], [11], até que o aperfeiçoamento subsequente dos modelos culminou no chamado MTE "de bolso"[19], que se vale apenas de amortecedores de viton como sistema de amortecimento de vibrações, embora sua resolução aumente muito quando combinado com o amortecimento estrutural de um microscópio eletrônico de reflexão (MER). Um dos mais simples modelos recentes é o MTE com micrômetro motorizado, como o de Gary W. Stupian e Martin S. Leung [20].

Nosso próprio trabalho no desenvolvimento do MTE do DSIF (Fig.1.2) pode ser visto como uma contribuição à tendência de simplificar o instrumento, por meio de uma pequena unidade, sem qualquer outro sistema de isolamento de vibrações, além do amortecimento estrutural de sua própria base, que consistia de uma plataforma de granito de 600x250 mm<sup>2</sup> assentada sobre espuma em bancada de madeira e, entre a placa e a unidade em si, uma camada de plástico macio. O isolamento de ruído eletromagnético e acústico foi obtido cobrindo a unidade com papel alumínio e uma folha de papel (inspirado na caixa de papelão de Stupian e Leung [20]), respectivamente. No momento, contamos com uma bancada de granito de 2,50x0,85 m<sup>2</sup>, mas a primeira imagem (27/03/1990 [21], Fig.1.3), de uma amostra de grafite, atingiu resolução atômica sem esta bancada, embora "fazendo medição à noite e mal ousando respirar de emoção, mas



UNICAMP

principalmente para evitar vibrações [...]", (palavras de Binnig e Rohrer [2]).

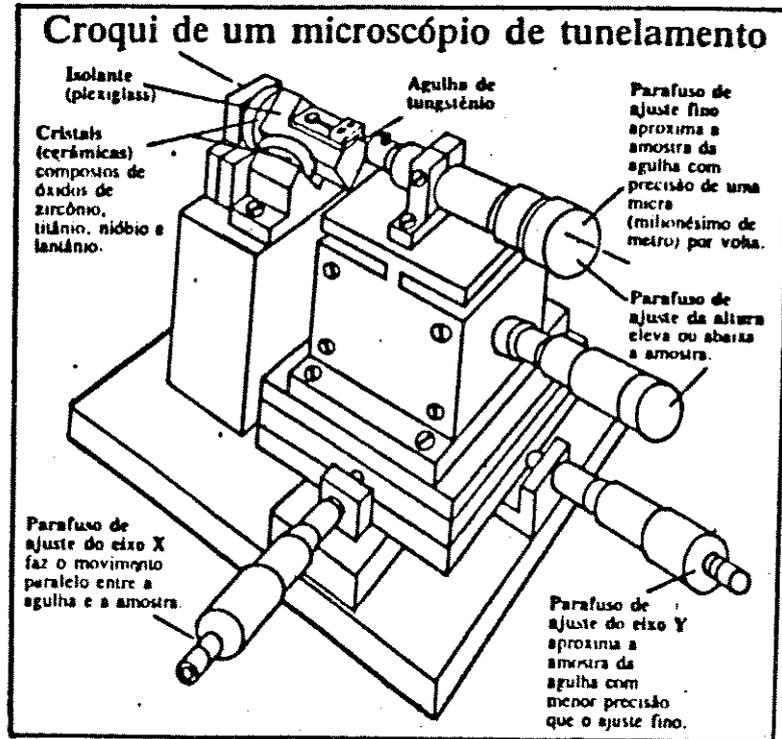


Fig. 1.2 - MTE do DSIF (Fig. da Ref. 21)

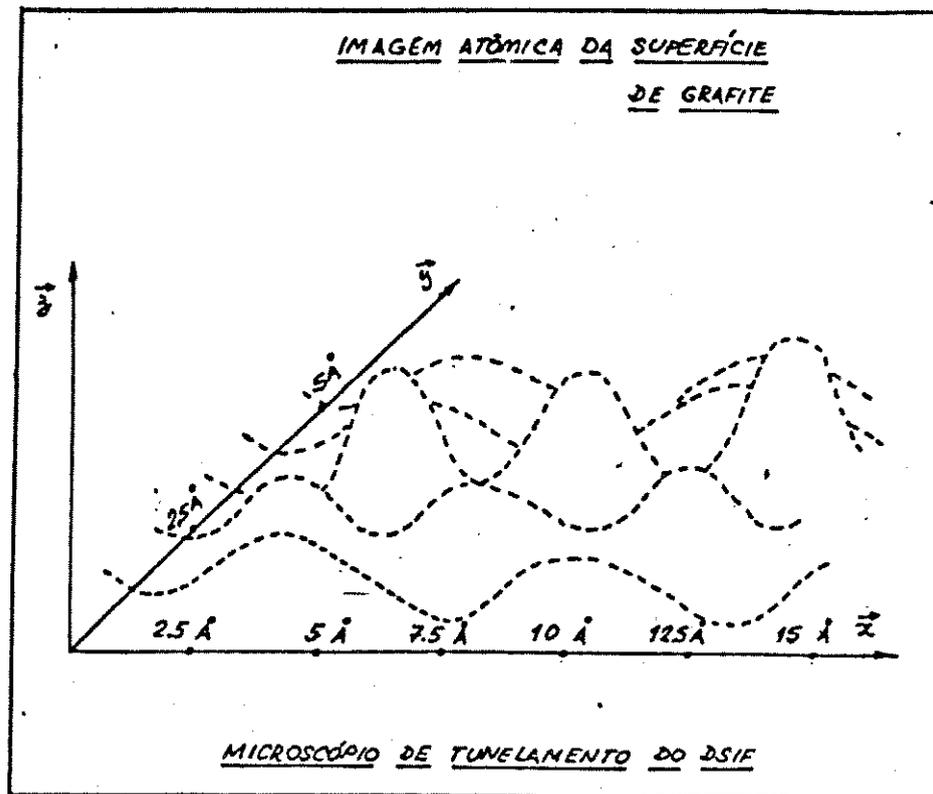


Fig. 1.3 - Imagem atômica da superfície do grafite obtido no MTE do DSIF (Ref. 21)

### 1.2.2 - Modelamento da Corrente de Tunelamento

A maior parte da literatura sobre tunelamento tem sido voltada ao modelamento do efeito túnel entre dois eletrodos planos ou rugosos, separados por uma fina camada de algum dielétrico, como óxidos ou mesmo vácuo; há tratamentos para eletrodos metálicos e/ou semicondutores, etc. Uma excelente revisão dos trabalhos até 1969 (640 referências!) encontra-se em C. B. Duke [3]. Contudo, as primeiras tentativas para a elaboração de uma teoria específica para a aplicação no MTE são posteriores ao instrumento em si [2].

De início, Binnig e Rohrer [9] - [11], [22] aceitaram resultados prévios [13] teóricos da dependência exponencial da corrente de tunelamento  $I$  com a distância  $d$ :

$$I \propto (V/d) \exp(-A \phi^{1/2} d) \quad \text{Eq. I.3}$$

onde  $A \sim 1,025 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$  no caso do vácuo,  $\phi$  é uma grandeza que depende das funções de trabalho da ponta de prova e da amostra (ou, mais precisamente, a *função de trabalho local eficaz* [10]). Pode-se chegar à mesma expressão também a partir da solução de uma barreira unidimensional com ondas planas incidentes [23].

Talvez a primeira tentativa de desenvolvimento de uma teoria de tunelamento aplicável ao MTE encontra-se nos trabalhos de Tersoff e Hamann [2], [9], [10], [24], por sua vez baseados num trabalho de J. Bardeen [25]. Em resumo, o modelo consiste em supor uma ponta esférica interagindo fracamente com uma superfície rugosa, sendo que tal interação pode ser calculada por meio do *elemento de matriz* obtido por Bardeen [25], que consiste numa integral que depende de informações sobre as funções de onda da ponta e da amostra separadas. A expressão para o elemento de matriz, bem como a equação resultante para a corrente de tunelamento  $I$  são tratadas na literatura [9], [10], [24], [25]; no entanto, para voltagem de polarização  $V$  no intervalo  $1V < V < \phi$  (onde  $\phi$  denota o valor numérico da função de trabalho em eV), pode-se mostrar que a expressão da corrente, ou melhor dizendo, a densidade de corrente pode ser dada por [9], [26]:

$$I \propto \int_0^V \rho(E) D(E, V) dE,$$

Eq. I.4

onde  $\rho(r, E)$  é a densidade de estados eletrônicos local na posição  $r=(x, y, z)$  da ponta, e  $\psi_{nk}(r)$  são os autoestados da superfície não perturbada com energia correspondente a  $E_{nk}$ , próxima ao nível de Fermi.

Define-se Nível de Fermi ( $E_F$ ) para metais como sendo o limite dos níveis mais baixos de energia permitidos onde, a baixas temperaturas, estariam ocupados por dois elétrons, pois de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, cada nível de energia permitido pode ser ocupado por, no máximo, dois elétrons com spins opostos. Para semicondutores, este nível estaria no meio de um hiato de energia, também conhecido como "gap", entre o último nível ocupado e o primeiro nível não ocupado. Quando a temperatura aumenta, alguns elétrons ganham energia acima de  $E_F$  e os estados de energia superior a  $E_F$  têm uma probabilidade de ocupação não nula, assim como os estados de energia abaixo de  $E_F$  têm probabilidade de estarem vazios.

De forma similar ao MER, o MTE pode funcionar por varredura, mas, enquanto o primeiro bombardeia a amostra com feixes intensos de elétrons (potenciais de aceleração típicos são da ordem de vários KV) [4], o MTE retira elétrons da amostra, levantando a *topografia* dos átomos na superfície da mesmo, através de imagens que refletem a estrutura eletrônica (ou função de onda média) na superfície da amostra [38]. A corrente de tunelamento obtida pelo MTE delinea os contornos da densidade de estados eletrônicos.

### I.2.3 - Características Instrumentais e Tópicos de Projeto

O MTE opera basicamente em três modos: Corrente constante, altura constante, e espectroscopia [10].

O modo corrente constante é o mais comum, onde a distância relativa ponta-amostra permanece constante (Fig.I.4a), gerando-se o *levantamento topográfico* propriamente dito [1], [2], [12], [14] - [22], [24], [26], [28], [29] - [35].

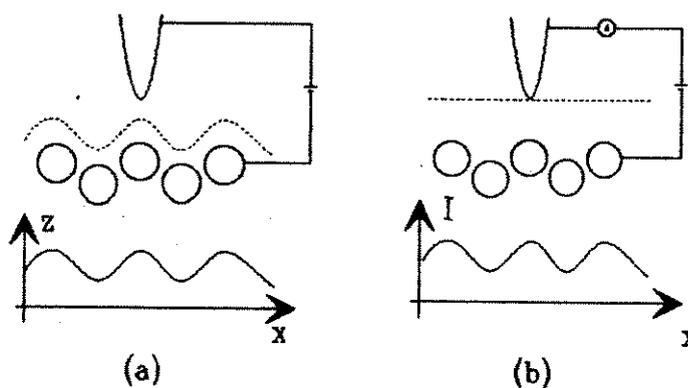


Fig. I.4 - Modos de operação do MTE. a) modo corrente constante. b) modo altura constante.

O modo de altura constante, a ponta de prova varre a amostra nas direções  $x$  e  $y$ , e mantém fixo o eixo  $z$  (onde  $z$  é a posição vertical da ponta enquanto que  $x$  e  $y$  são coordenadas no plano da amostra) (Fig.I.4b) [9], [10] permitindo varreduras mais rápidas, com algum sacrifício da resolução vertical, o que torna inadequado ao tratamento de superfícies condutoras, como o ouro [22], embora permita uma razoável aproximação espectroscópica local.

No caso do modo espectroscópico propriamente dito, pode-se estar interessado, e. g., na identificação de um único átomo adsorvido e, neste



caso, pode-se dispensar inclusive a própria varredura; dado o comportamento da corrente túnel expressa pela Eq. 1.4 da secção 1.2.2, levantamentos de  $dI/dV$  fornecem informações estruturais diretamente, como a banda proibida de semicondutores; uma outra aplicação, computacionalmente mais simples, forneceria a função de trabalho  $\phi$  da amostra, supondo que a da ponta seja conhecida, derivando-se  $I$  da Eq. 1.3 da secção 1.2.2 em função da distância  $d$ , porém, em geral é de difícil determinação nos casos práticos [9].

Um aspecto interessante do MTE é sua natureza de análise não destrutiva, não provocando danos irreversíveis na amostra. Trocas locais reversíveis provocadas na superfície devido ao campo elétrico gerado pela ponta de prova não podem ser tomados como regra. Por outro lado, o MTE pode ser usado para indução permanente intencional na estrutura local ou na modificação química, possibilita estimular seletivamente o processo químico pela escolha apropriada da energia do elétron ou força de campo, a fim de produzir alteração estrutural causada pelo impacto da ponta sobre a superfície, ou alta diferença de potencial aplicado à junção ponta-amostra.

Para operação, um aspecto instrumental importante é o posicionamento adequado entre a ponta de prova e a amostra. Dentre os mais diversos projetos [2], [9] - [11], [17], os mais comuns compreendem: Um cursor que se move por meio de uma trava eletrostática, mecânica ou magnética; um micrômetro de parafuso diferencial acoplado a uma alavanca de redução; um micrômetro pressionando contra uma mola diferencial [9]. Tais sistemas podem, ou não, incluir subsistemas separados para os ajustes mecânicos grosso e fino. Este último, em quase todos os casos, costuma

estar associado a alguma espécie de cerâmica com propriedades piezelétricas [1], [2], [9] - [12], [17] - [19], [21], [28], [26], em que se obtém o deslocamento mecânico aproximadamente proporcional [37] à diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos da cerâmica (cf. Fig.1.5).

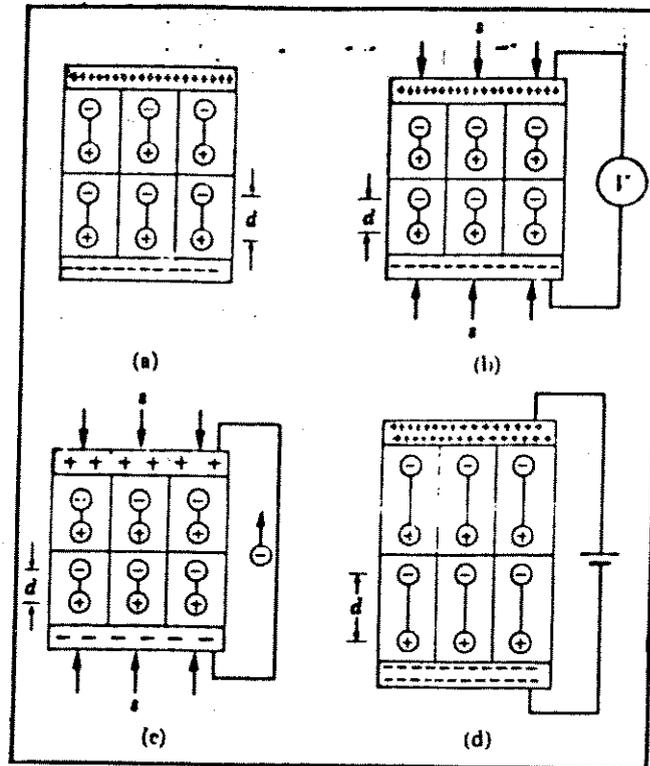


Fig. 1.5 - Comportamento piezelétrico: (a) Representação esquemática, onde cada célula unitária do cristal pode ser representada por um dipolo. (b) Exercendo pressão em direções adequadas da orientação cristalina, pode-se medir uma diferença de potencia, ou equivalente. (c) Uma corrente entre os eletrodos. (d) Reciprocamente, uma voltagem aplicada entre os eletrodos produz uma pequena deslocação, usada no MTE. (Fig. da Ref. 37).

Dentre as cerâmicas piezelétricas mais utilizadas, citamos PZT (obtida a partir de soluções sólidas de  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ , e utilizada inclusive no MTE do DSIF [21], [28]), cuja célula básica seria, idealmente,

tetragonal, com certa assimetria na distribuição dos íons positivos e negativos [37].

Um ponto crítico no projeto de qualquer MTE é o isolamento de vibrações [2], [9], [11]. Não entraremos em detalhes do tratamento matemático de vibrações, neste caso, pois trata-se da teoria geral de sistemas tipo massa-mola-amortecedor (Fig.I.6), bem conhecida. Vamo-nos deter apenas em alguns aspectos qualitativos.

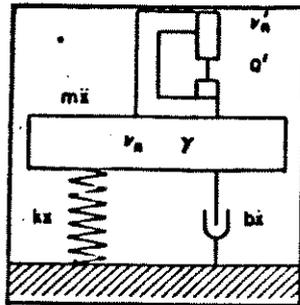


Fig. I.6 - Diagrama de blocos de um sistema de amortecimento de vibrações para o MTE. (Fig. da Ref. 9)

A compressibilidade de um dado material equivale à constante de mola  $k$  (Fig.I.6), que é pequena, e.g., no caso de molas metálicas [9], [11], servindo estas, portanto, como uma espécie de "Filtro passa-baixas mecânico", exceto para as vibrações que se propagam ao longo do material da mola [11] (pois os materiais metálicos são longitudinalmente incompressíveis e, assim, apresentam alta frequência de ressonância); o inverso ocorre com, e.g., materiais orgânicos, como amortecedores de viton [9], [11], que apresentam alta frequência de ressonância, devido à incompressibilidade, que lhes confere alto coeficiente de atrito viscoso  $b$ . O que pretendíamos destacar aqui é que, a grosso modo, o sistema de isolamento de vibrações de um MTE equivale a um conjunto de estágios



isoladores, sendo o número destes tanto menor quanto maior a rigidez de sua própria estrutura [2], [9], [11], intimamente relacionada à frequência de ressonância  $\nu_n$  da estrutura do próprio instrumento, além da frequência de ressonância da mesa de isolamento  $\nu_n$ . É conveniente que a massa da mesa de isolamento seja grande, para uma boa estabilidade. Ainda na Fig.1.6, incluem-se o coeficiente de amortecimento por correntes de Foucault  $\gamma$ , usado em muitos sistemas [2], [9], e o fator de qualidade da junção ponta-amostra  $Q'$ .

### 1.3 - Microscópio de Força Atômica (MFA).

#### 1.3.1 - Histórico e Princípios Físicos

No MTE, conforme mencionado anteriormente, uma ponta fina é colocada suficientemente próxima de uma superfície (condutora ou semicondutora) de tal modo que o tunelamento de elétrons entre os dois torna-se possível. Entretanto, a ponta do MTE exerce forças sobre a superfície da amostra que têm a mesma ordem de magnitude de forças interatômicas [38], [41], e foi através da observação desses efeitos que Binnig, Quate e Gerber (1986) conceberam o mais recente instrumento de investigação de superfície em escala atômica, o Microscópio de Força Atômica (MFA)[38], [39], [41].

O MFA pode trabalhar sob dois modos, a saber: modo de contacto e modo de não-contacto [44]. No modo de contacto (ou repulsivo), a ponta é mantida em contacto com a superfície da amostra por uma força de tração



da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  N [44]. No modo de não-contacto, a ponta é mantida a uma pequena distância acima da superfície da amostra, (tipicamente 100 Å), e os efeitos de uma variedade de forças atuando entre ponta-amostra podem ser analisados. Estas forças incluem forças atrativas de van der Waals [44] [45], forças magnéticas [44] [46], e forças eletrostáticas [44] [47], descritas abaixo.

Forças de interações à pequenas distâncias entre ponta-amostra, são forças atrativas do tipo van der Waals. Quando a ponta do cantilever é movida em direção a superfície da amostra, para um cantilever com uma pequena constante de força, e esta constante ser menor que o gradiente de forças de interação, a ponta é subitamente atraída em direção à amostra até atingir a posição de equilíbrio próxima ao potencial mínimo de interação. A força necessária para "puxar" a ponta da superfície pode ser medida e assim caracterizar a superfície do material [45].

As técnicas de mapeamento utilizando forças magnéticas é baseada no uso de uma ponta magnetizada, que irá excitar a região de análise, e uma ponta de prova de microscopia de força atômica convencional, responsável pelo mapeamento propriamente dito. Este equipamento é utilizado para investigação de materiais magnéticos, à nível atômico, de efeitos magnéticos dinâmicos e estáticos [46].

O MFA utilizado para a detecção de forças eletrostáticas local faz uso de uma diferença de potencial aplicada entre a ponta-amostra. Depois de carregada, a amostra é analisada com a ponta aterrada eletricamente, produzindo contornos do gradiente de forças constantes. Neste sistema, há três contribuições para o gradiente de forças: a força eletrostática na ponta devido a distribuição de cargas na superfície da amostra, a força



eletrostática devido a diferença de potencial aplicada entre ponta-amostra, e forças de van der Waals entre ponta-amostra. Quando não há carga na superfície e não há diferença de potencial aplicada na amostra, a ponta irá detectar somente forças atrativas de van der Waals [47].

Como o MTE, o MFA pode ser operado em ar ou em meio líquido.

### 1.3.2 - Características Instrumentais e Tópicos de Projeto

Em um MFA, a ponta de provas de um cantilever flexível é varrido sobre a superfície de uma amostra, e forças atuando entre a ponta e a amostra causa deflexões muito pequenas no cantilever, que são detectados e apresentados em monitores de vídeo como imagens.

O MFA usa muitos dos elementos originariamente desenvolvidos para o MTE, por esse motivo é tido, às vezes, como um modo de operação do mesmo, e em alguns casos, a simples troca de cabeças (de tunelamento ou força atômica) irá caracterizar um ou outro equipamento. Esse elementos comuns aos dois equipamentos compreendem: os sistemas de varredura, de aproximação ponta-amostra, de controle e de aquisição e processamento de dados.

A medida da força é feita monitorando-se a deflexão de um elemento flexível, atuando como cantilever de dimensões quase microscópicas, que suporta a ponta do MFA, em resposta à força de interação ponta-amostra. O cantilever é um componente crucial para o MFA, cujas propriedades devem incluir, entre outras coisas: baixa constante de força, alta frequência de ressonância, alto fator de qualidade mecânica,



UNICAMP

alta rigidez lateral, pequeno comprimento do cantilever. incorporar um espelho ou eletrodo para o sensor de deflexão, e uma ponta fina protundindo na extremidade distal do cantilever. Os tipos mais freqüentemente usados são fabricados de óxido de silício, nitreto de silício ou fios metálicos como ferro ou níquel; com formatos retangulares ou triangulares, utilizando técnicas de microfabricação empregada na microeletrônica. Anteriormente, utilizava-se a borda do cantilever como ponta [48] ou fixava-se fragmentos de diamante no rebordo distal do cantilever, manualmente [48]. Atualmente, utiliza-se técnicas de microfabricação para produzir cantilevers com pontas integradas do mesmo material do cantilever [48]. Este processo permite uma produção em maior escala e com um nível de reprodutibilidade elevado.

Os métodos usuais de medida da deflexão do cantilever são: detecção pela corrente de tunelamento, detecção por capacitância, e detecção óptica. O método de detecção empregando corrente de tunelamento usa uma segunda ponta como sensora para monitorar a deflexão do cantilever (Fig. I.7a). Neste caso, o cantiliver deve ser de material condutor ou possuir cobertura condutora. O sistema de detecção por capacitância, sensível a mudanças fracionais na capacitância entre o cantilever e uma placa detectora. Este sistema pode ser construído para detectar movimentos bidimensionais para cantilevers cilíndricos (Fig. I.7b). Os métodos de detecção óptica utilizam um feixe de laser incidindo sobre o cantilever e refletindo em fotodetectores (Fig. I. 7c).

O MFA opera basicamente em dois modos: Força Constante e Altura Constante. De maneira similar ao MTE, no primeiro modo o circuito de realimentação move a ponta (ou amostra), tal que a aproxima ou a afasta,

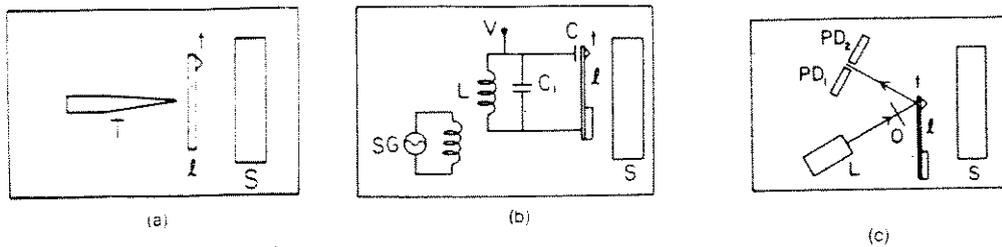


Fig. I.7 - Métodos de detecção da deflexão de cantilevers em MFA. (a) por tunelamento. (b) por capacitância. (c) por feixe de laser. (Fig. da Ref. 38)

com o intuito de manter aproximadamente constante o espaçamento ponta-amostra. No segundo modo, a ponta move-se somente sobre o plano xy, mantendo constante o eixo z.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - V. Baranauskas, "Técnicas Instrumentais de Caracterização de Semicondutores", UNICAMP (Serie Manuais), Campinas, 1989.
- [2] - G. Binnig, H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. 59 (1987) 615.
- [3] - C. B. Duke, "Tunneling in Solids", Academic, New York, 1969.
- [4] - P. A. Tipler, "Física Moderna", 1<sup>a</sup> ed. trad., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.



UNICAMP

- [5] - R. M. Eisberg, "Fundamentos da Física Moderna", 1<sup>a</sup> ed. trad., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- [6] - R. Eisberg, R. Resnick, "Física Quântica", 4<sup>a</sup> ed. trad., Campus, Rio de Janeiro, 1988.
- [7] - A. Beiser, "Concepts of Modern Physics", 2<sup>nd</sup> rev. ed., McGraw-hill, New York, 1977.
- [8] - K. N. Mukhin, "Experimental Nuclear Physics", Vol. 1, 1<sup>st</sup> ed., Eng. transl., Mir, Moscow, 1987.
- [9] - Y. Kuk, P. J. Silverman, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 165.
- [10] - P. K. Hansma, J. Tersoff, J. Appl. Phys. 61 (1987) R1.
- [11] - G. Binnig, H. Rohrer, Helv. Phys. Acta 55 (1982) 726.
- [12] - G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. 40 (1981) 178; Physica 109&110B (1982) 275.
- [13] - R. H. Fowler, L. Nordheim, Proc. R. Soc. London A119 (1928) 173.
- [14] - D. P. E. Smith, G. Binnig, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 2630.
- [15] - B. Drake, R. Sonnenfeld, J. Schneir, P. K. Hansma, G. Slough, R. V. Coleman, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 441.
- [16] - B. Drake, R. Sonnenfeld, J. Schneir, P. K. Hansma, Surf. Sci. 181 (1987) 92.
- [17] - G. Binnig, H. Rohrer, IBM J. Res. Develop. 30 (1986) 355.
- [18] - C. F. Quate, Phys. Today (Aug. 1986) 26.
- [19] - Ch. Gerber, G. Binnig, H. Fuchs, O. Marti, H. Rohrer, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 221.
- [20] - G. W. Stupian, M. S. Leung, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 181.
- [21] - V. Baranauskas, A. Carnevali F., M. Fukui, não publicado.



UNICAMP

- [22] - G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.
- [23] - J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1793.
- [24] - J. Tersoff, P. K. Hansma, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 25 (1983); *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 57.
- [25] - J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 57.
- [26] - R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein, *Surf. Sci.* **181** (1987) 295.
- [28] - V. Baranauskas, A. Carnevali F., doc. int. DSIF.
- [29] - Z. H. Huang, P. H. Cutler, T. E. Feuchtwang, E. Kazes, *Col. Physique* **50** (1989) C8-31, suppl. 11.
- [30] - A. Baratoff, *Physica* **127B** (1984) 143.
- [31] - T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler, N.M. Miskovsky, *Phys. Lett.* **99A** (1983) 167; M. S. Chung, P. H. Cutler, T. E. Feuchtwang, *Surf. Sci.* **181** (1987) 412.
- [32] - N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 230; *Phys. rev. Lett.* **56** (1986) 1164; *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 45.
- [33] - N. Garcia, C. Ocal, F. Flores, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2002; *Physica* **127B** (1984) 137.
- [34] - E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni, P. Carnevali, *J. Phys. C* **17** (1984) 3073.
- [35] - R. Young, J. Ward, F. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **43** (1972) 999.
- [36] - I. S. Sokolnikoff, R. M. Redheffer, "Mathematics of Physics and Modern Engineering", 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1966.
- [37] - L. H. Van Vlack, "Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais", 2<sup>a</sup> ed. trad., Campus, Rio de Janeiro, 1988.
- [38] - D. Sarid, V. Elings, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9(2)** (1991) 431.



UNICAMP

- [39] - P. K. Hansma, V. B. Ellings, O. Marti, C. E. Bracker, *Science*, **242** (1988) 209.
- [40] - G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phy. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- [41] - J. B. P. Williamson, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **182** (1967) 21.
- [42] - T. R. Albrecht, C. F. Quate, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 2599.
- [43] - T. R. Albrecht, C. F. Quate, *J. Vac. Sci. & Technol. A*, **6(2)**, (1988), 271.
- [44] - T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, C. F. Quate, *J. Vac. Sci. & Technol. A*, **8(4)**, (1990) 3386.
- [45] - Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.*, **61(10)**, (1987), 4723.
- [46] - Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **50(20)**, (1987), 1455.
- [47] - J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.*, **53 (26)**, (1988) 2717.
- [48] - T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Caver, C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8(4)**, (1990) 3386.



## CAPITULO II - Análise da Superfície de Grafite Pirolítico Altamente Orientado (HOPG) por MTE e MFA.

### II.1 - Introdução

O grafite é uma variedade alotrópica do carbono, cujas propriedades são muito diferentes do diamante. O grafite é um sólido mole, com um brilho semimetálico que sugere a existência de elétrons pouco ligados [3].

O grafite tem sido escolhido como um importante material de teste devido às suas estruturas atômica e eletrônica serem bem conhecidas, e por possuir planos atômicos que podem se estender por mais de 1000 Å sem apresentar degraus, característica útil às análises por MTE e MFA. Estruturalmente, o grafite é composto por redes hexagonais dispostas em camadas divididas em subredes  $\alpha$  e  $\beta$  constituídas de átomos possuindo, ou não, vizinhos na camada diretamente abaixo (Fig. II.1).

Nas camadas da estrutura do grafite, cada átomo de carbono está ligado a três outros adjacentes, empregando três de seus elétrons de valência em ligações híbridas  $sp^2$ . Isto dá origem a um esqueleto de ligações  $\sigma$  que é suplementado por ligações  $\pi$  da seguinte maneira [3]: o quarto elétron de valência de cada carbono está em um orbital  $p$  cujo eixo é perpendicular à camada de átomos. Esses orbitais  $p$  se sobrepõem lado a lado, formando um imenso orbital  $\pi$  deslocalizado, que se estende acima e abaixo de toda a camada. Cada carbono contribui com um elétron para esta nuvem  $\pi$  deslocalizada e esses elétrons são responsáveis pelo brilho

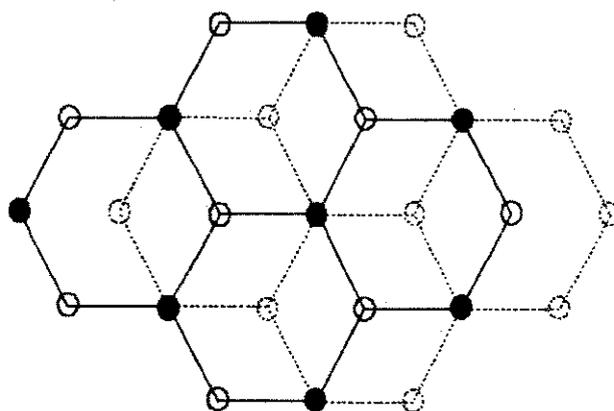


Fig. II.1 - Desenho esquemático de duas camadas sucessivas da rede de grafite. Na camada superior (linhas contínuas), os círculos pretos correspondem às posições  $\alpha$  e os círculos vazios às posições  $\beta$ .

semimetálico do grafite [3]. Eles também contribuem para a condutividade elétrica, que é cerca de  $10^5$  vezes maior nas direções dos planos paralelos do que na direção perpendicular [3]. A ligação entre as camadas é fraca, constituída de forças de Van der Waals que podem suportar o cristal de grafite somente porque as camadas são muito largas [3].

## II.2 - Amostra Utilizada

As imagens foram obtidas a partir de uma amostra de grafite pirolítico altamente orientado (em inglês High Oriented Pyrolytic Graphite - HOPG), obtidas da Union Carbide Co.. Este HOPG é um grafite sintético, geralmente preparado por decomposição de hidrocarbonetos saturados, a altas temperaturas e pressões.

As amostras foram manuseadas a pressão e temperatura ambiente, e quando necessário, foram retiradas algumas camadas da superfície do grafite com o auxílio de fita adesiva.

### II.3 - Descrição do Equipamento

O sistema disponível é o Nanoscope II, da Digital Instruments (Fig. II.2), constituído de uma estação de trabalho PC-AT386 e duas bases mecânicas, uma para cabeças MTE (Fig. II.3) que varrem áreas desde  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$  a  $1 \times 1 \text{ A}^2$ , e outra para cabeças MFA (Fig. II.4) que varrem áreas desde  $48 \times 48 \mu\text{m}^2$  a  $1 \times 1 \text{ A}^2$ .

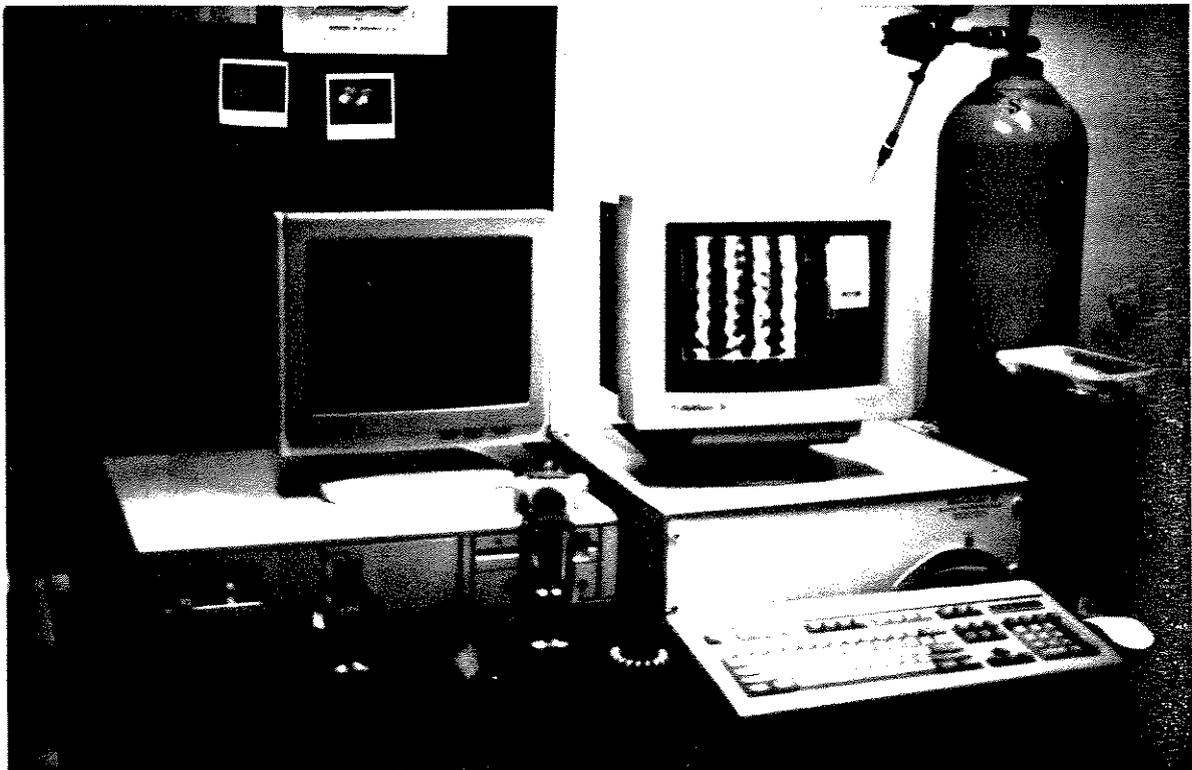


Fig. II.2 - Estação de trabalho do sistema MTE/MFA

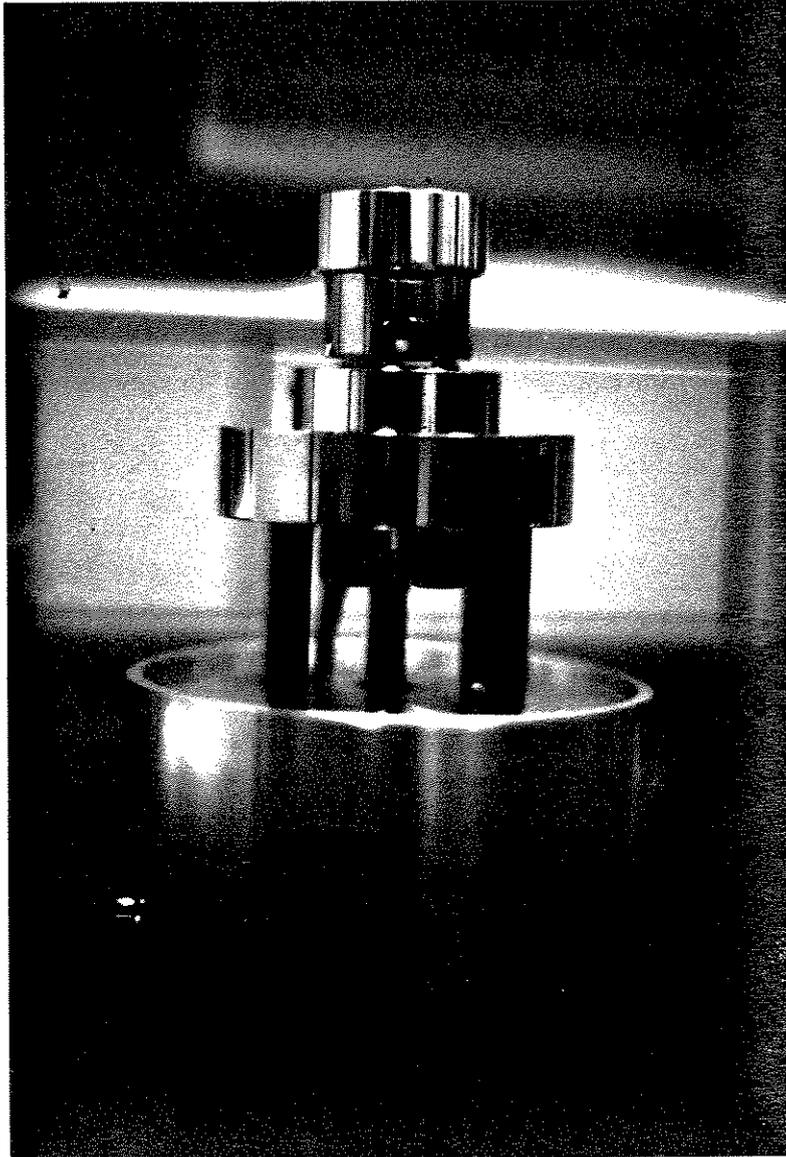


Fig. II.3 - Foto do conjunto base mecânica e cabeça do MTE.

Cada cabeça do MTE é constituída por uma estrutura metálica bastante rígida que suporta um tubo piezelétrico (responsável pela varredura nas direções x, y e z) e na extremidade de sua lateral, é fixado o suporte de agulhas. A diferença entre uma cabeça e outra consiste no

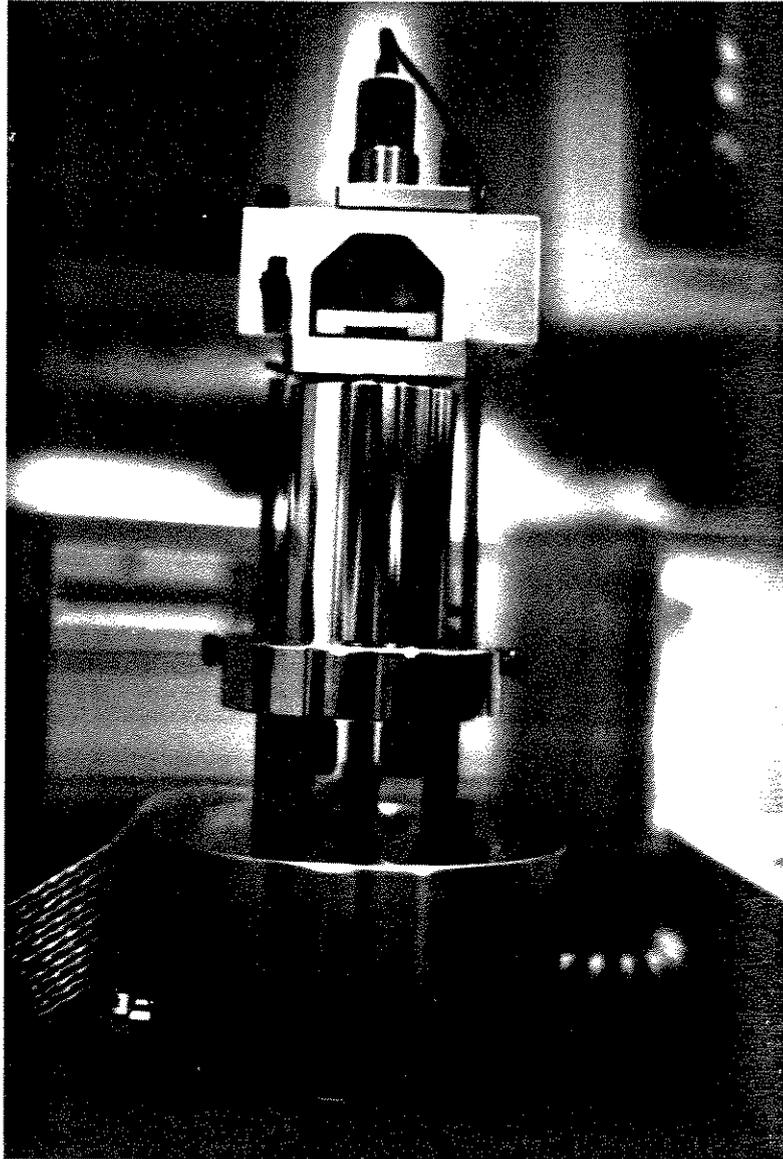


Fig. II.4 - Foto do conjunto base mecânica e cabeça do MFA.

tamanho da área a ser varrida sobre a amostra. A amostra é fixada na base mecânica por uma presilha metálica, que também é responsável pelo contato ôhmico entre a amostra e o circuito onde é aplicado a diferença de potencial  $V$  (a diferença de potencial  $V$  aplicada à junção de tunelamento ponta-amostra será tratada como tensão de polarização no

decorrer do trabalho). A aproximação ponta-amostra é feita através de três parafusos terminados por esferas magnéticas, onde são encaixadas as cabeças, sendo que dois desses parafusos são de ajuste manual e o outro automático através de motor de passo. O sinal de realimentação utilizado para a cerâmica piezelétrica e o motor de passo é a própria corrente de tunelamento.

Foi utilizada uma ponta de platina-irídio (PtIr) no MTE que segundo o fabricante, fornecem melhor resolução em escalas atômicas quando operadas em ar ou em meio líquido, do que pontas de tungstênio (W), devido a platina ser menos reativa. Em contrapartida, as pontas de W possuem formatos mais regulares que as de PtIr, além de serem mais resistentes mecanicamente.

No MFA a ponta permanece fixa enquanto a amostra translada nas direções dos três eixos ortogonais, com o uso de tubos piezelétricos. A aproximação ponta-amostra é similar àquela empregada no MTE. O MFA utiliza como sensor de força um feixe de laser incidindo sobre a extremidade do cantilever e refletindo em um sistema fotodetector.

O tipo de cantilever utilizado no MFA possui formato em V, com dimensões da ordem de 200  $\mu\text{m}$ , constante de força de 0.06 N/m e microfabricado a partir de nitreto de silício. Este cantilever possui uma ponta integrada em sua extremidade, com formato piramidal, do mesmo material (Fig. II.5), que irá interagir com a amostra.

Seu poderoso software de aquisição, controle e tratamento de imagens, confere ao equipamento recursos que vão desde imagens em tempo real, tratamento através de cores, iluminação, rotação, filtragens de ruídos, além de outros que serão descritos quando se fizerem necessários.

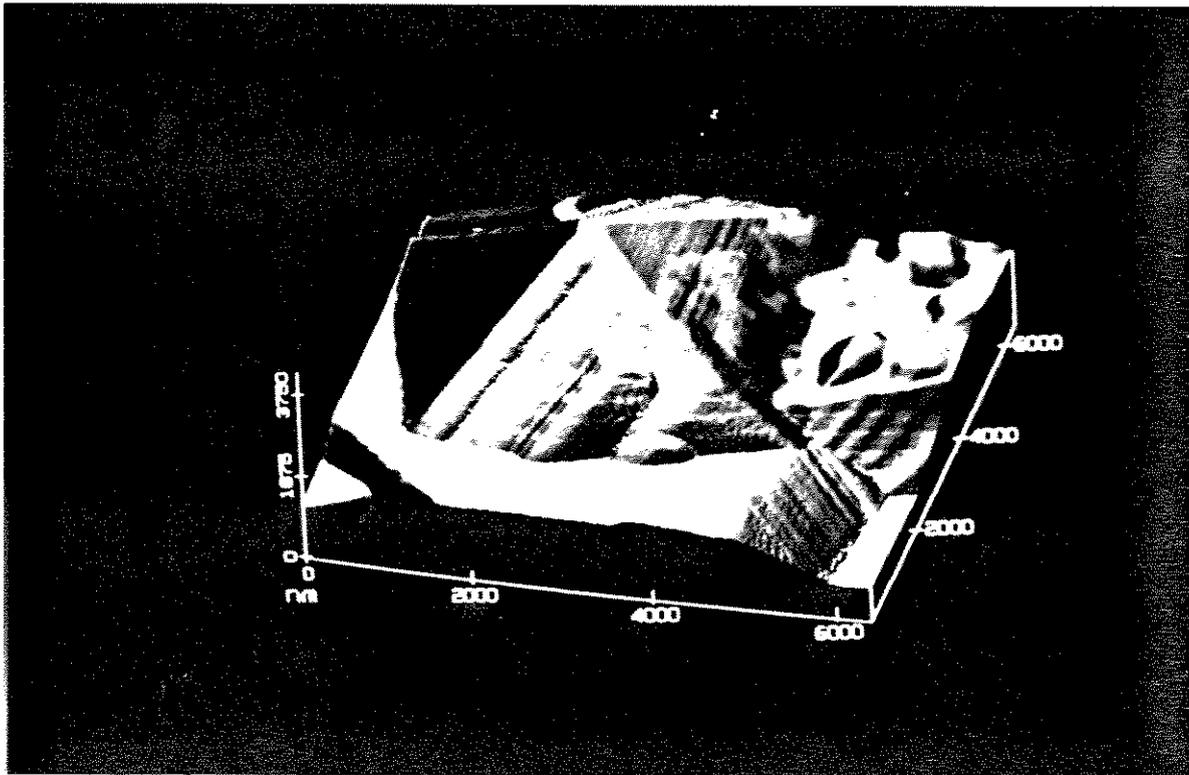


Fig. II.5 - Imagem da ponta de um cantilever obtido por MFA.

#### II.4 - Análise da Superfície de Grafite HOPG por MTE

Nesta sessão, são apresentados os padrões de rede que aparecem em imagens de grafite por MTE, onde a corrente de tunelamento  $J$  flui em direção superfície da amostra ou a partir dela, como função da diferença de potencial  $V$ , entre ponta-amostra.

#### II.4.1 - Procedimento Experimental e Tratamento dos Dados

O MTE foi operado no modo corrente constante, no qual a ponta de tunelamento varre a superfície da amostra a uma altura relativa ponta-amostra constante. Neste modo de operação, as deformações sobre a superfície do grafite permanecem constantes [1].

Os parâmetros de varredura usados no MTE foram:

setpoint current.....3.21 nA  
scan rate.....78.13 Hz  
scan size.....0.95 nm

em um primeiro ensaio, a tensão de polarização foi variada de 20mV a 1,5 V com o objetivo de analisar sua dependência com a amplitude da tensão, e num segundo, aplicou-se tensões nos valores de -20mV e de 20mV com o objetivo de analisar a dependência com a polarização da tensão.

As imagens obtidas revelaram uma significativa assimetria na altura aparente dos átomos de carbono nas posições  $\alpha$  e  $\beta$ , resultando em imagens com padrão trigonal mostradas nas Fig. II.6, onde temos uma maior protuberância nas posições  $\beta$  em relação às  $\alpha$ . As posições mais altas e correspondem à regiões de maior densidade de corrente de tunelamento, e as posições mais baixas à regiões de menor densidade de corrente de tunelamento.

Foi escolhido para ilustrar o comportamento da corrente de tunelamento em imagens de grafite HOPG com a tensão de polarização, aplicada à junção de tunelamento, dois valores discretos para a amplitude desta tensão e dois para o seu sinal de polarização. Na Fig. II.7a aplicou-

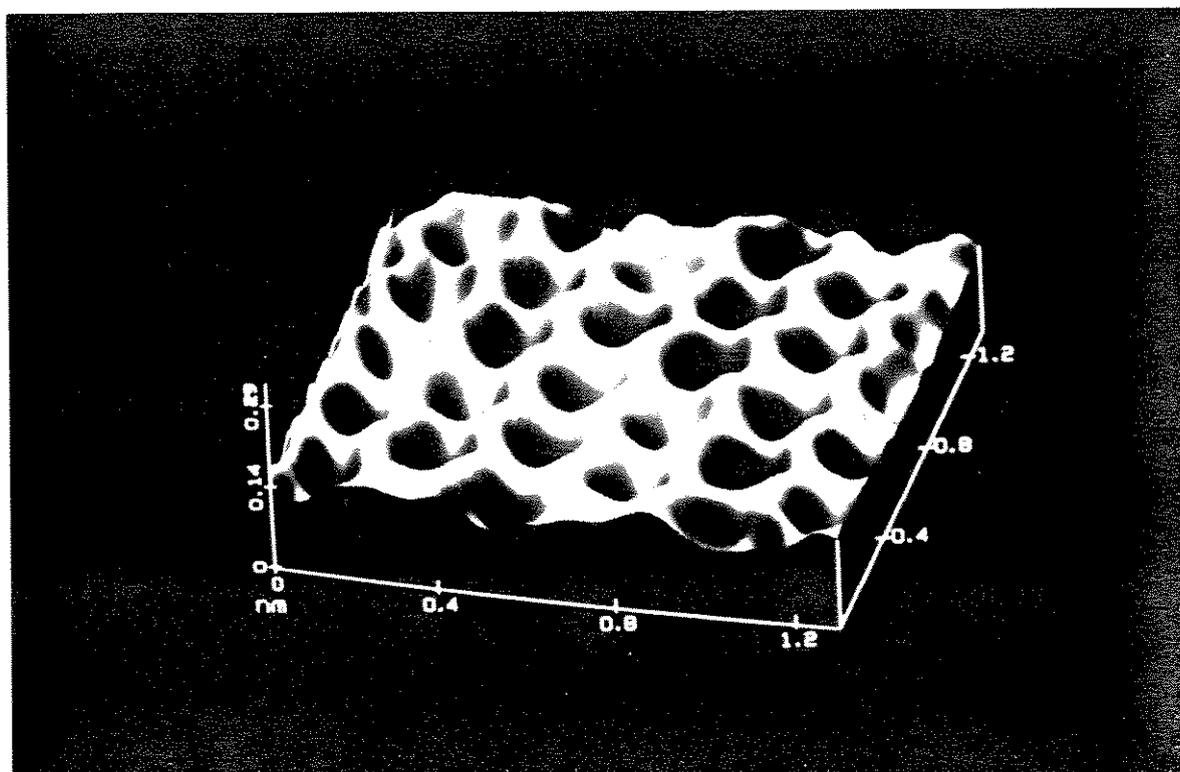


Fig. II.6 - Imagem da superfície do HOPG por MTE. Regiões mais altas correspondem as posições  $\alpha$  e as mais baixas as posições  $\beta$ .

se uma tensão de polarização de 52.5 mV e para a Fig. II.7b, 469.7 mV. Nas Fig<sup>s</sup>. II.8 a, b aplicou-se tensões de 20 mV e -20 mV.

Nas Fig<sup>s</sup>. II.7, nota-se que há uma diminuição das amplitudes das corrugações com o aumento da tensão de polarização, e nas Fig<sup>s</sup>. II.8 que estas amplitudes independem do sinal de polarização.

As imagens foram tratadas por filtro de transformada de Fourier bidimensional, cortando-se os períodos espectrais superiores a 0.13 nm,

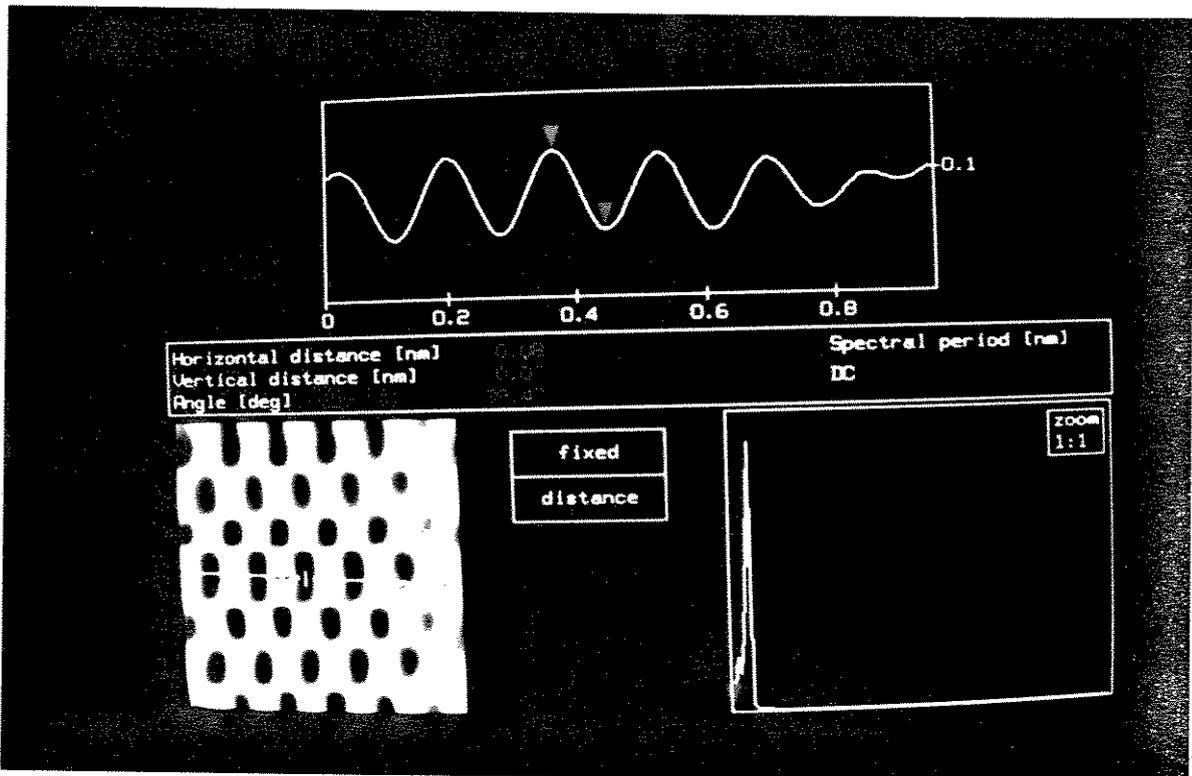
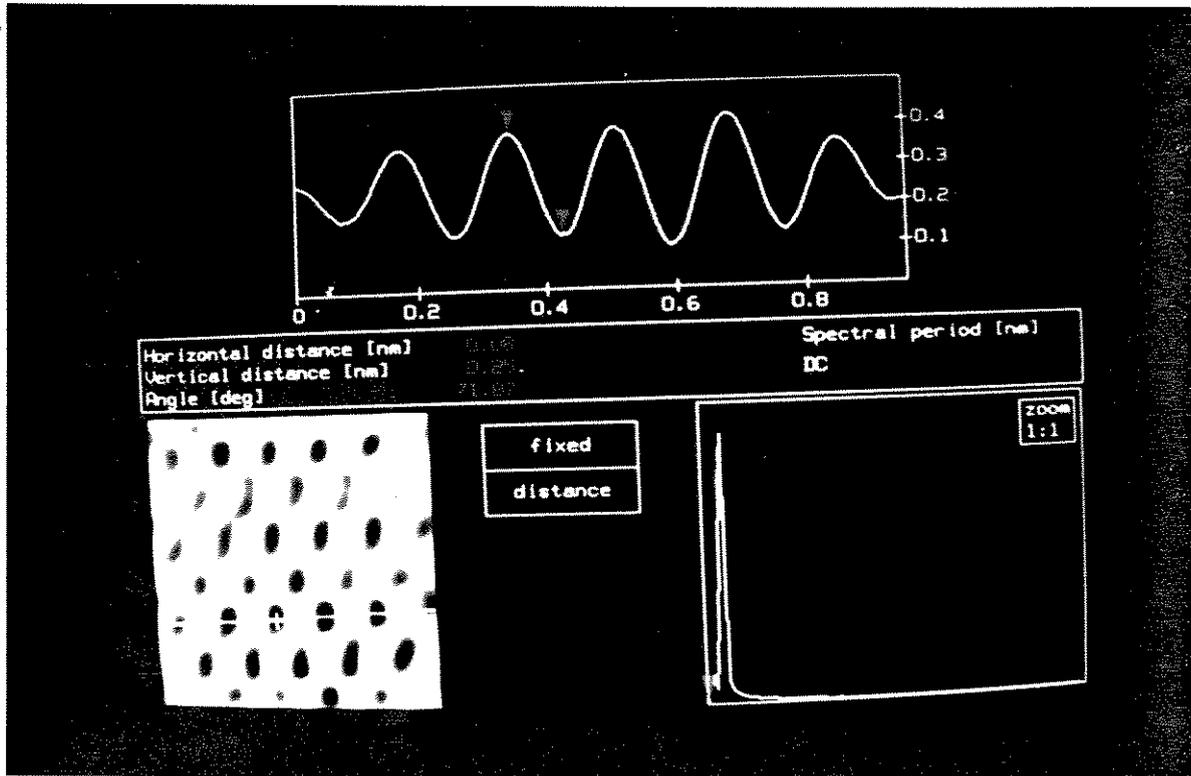


Fig. II.7 - Imagens da superfície do HOPG com diferentes valores de tensões de polarização aplicada. (a) 52.5 mV. (b) 469.7 mV.

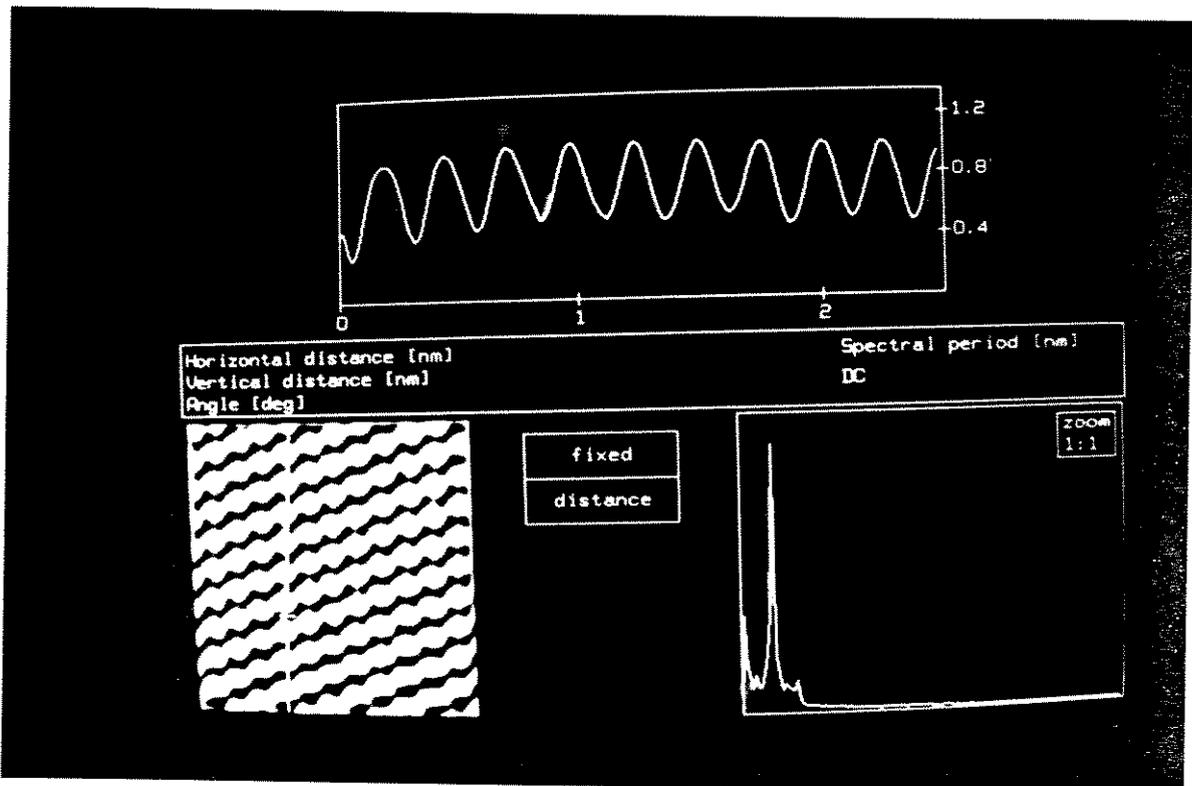
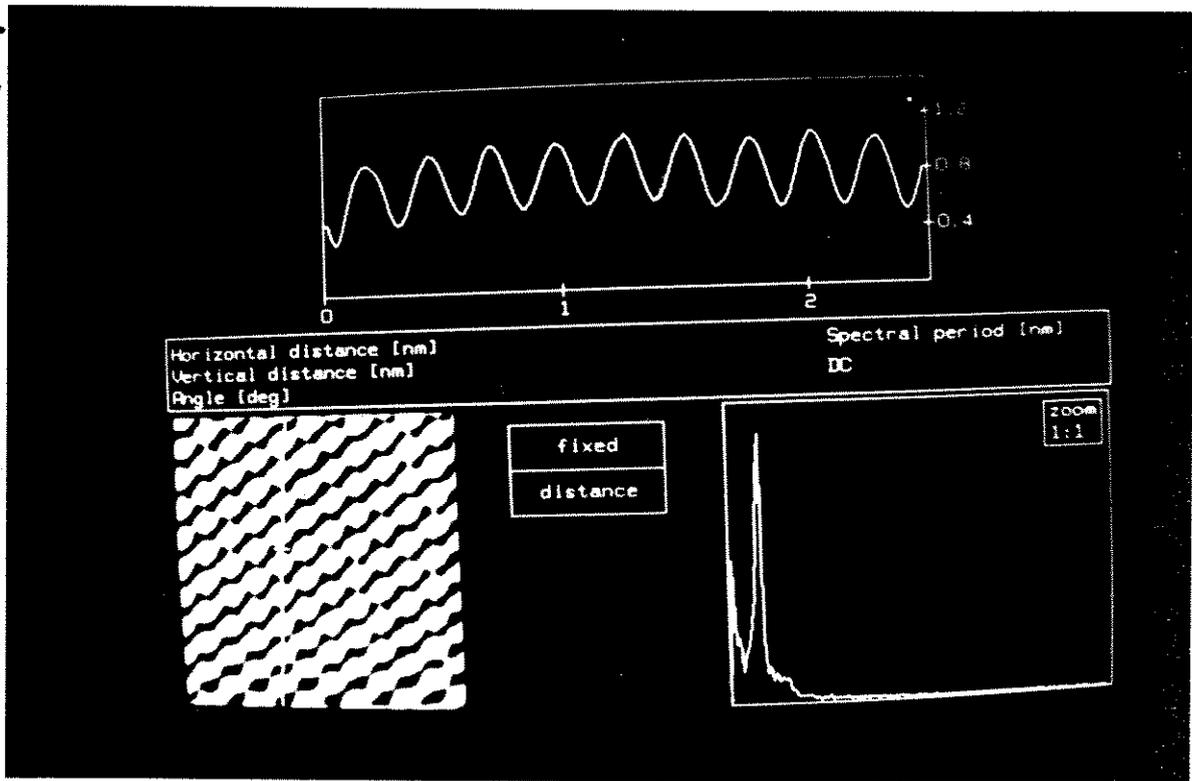


Fig. II.8 - Imagens da superfície do HOPG com diferentes valores de tensões de polarização aplicada. (a) 20 mV. (b) -20 mV.

que correspondem a menor distância entre átomos vizinhos na rede do grafite (Fig. II.9).

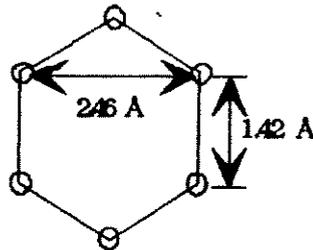


Fig. II.9 - Parâmetro de rede do grafite.

Segundo D. Tománek *et. al.* [1] a corrente de tunelamento é crucialmente dependente da natureza dos autoestados  $\psi_{nk}$ , e a explicação para as assimetrias observadas nas imagens obtidas (Fig<sup>s</sup>. II.7 a e b) podem ser entendidas, qualitativamente, com o auxílio da zona de Brillouin esboçada na Fig.II.10a, onde a superfície de Fermi encontra-se próxima à linha P, definida pelo vetor  $k = (1/3, 1/3, \xi)$  (em unidades da rede recíproca). Ao longo desta linha, tem-se uma banda duplamente degenerada para  $E=E_{\beta}$  próxima de  $E_F$ , com funções de onda localizadas nas posições  $\beta$ , e uma banda dispersiva com funções de onda localizadas nas posições  $\alpha$ . A Fig. II.10b mostra um diagrama da estrutura de bandas simplificado dos estados  $\pi$  do grafite. Como o MTE varre uma estreita região ao longo de  $E_F$  correspondendo aos estados  $k$  próximo a linha P, ele irá detectar todos os estados  $\beta$  e somente uma pequena fração dos estados  $\alpha$ . Quando a magnitude da tensão de polarização é aumentada, a dispersão das bandas próximas a linha P também aumenta e a parte da zona de Brillouin amostrada pelo MTE permanece bem pequena, o que causa um decréscimo, mas não o desaparecimento da assimetria para grandes tensões (Fig. II.7b).

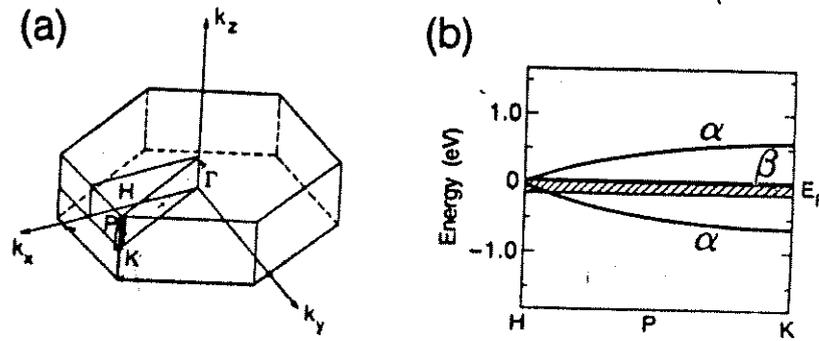


Fig. II.10 - (a) zona de Brillouin do grafite. (b) estrutura de banda esquemática dos estados  $\pi$  do grafite ao longo da linha P, esboçando os estados amostrados pelo MTE à baixas tensões de polarização.

Desde que as densidades de estados em  $\alpha$  e  $\beta$  são bastante simétricas ao redor da linha de Fermi (Fig. II.10b), a corrente de tunelamento, para amostras de grafite, não dependeria da polarização da tensão na junção de tunelamento (Fig<sup>s</sup>. II.8 a e b).

## II.5 - Análise da Superfície de Grafite HOPG por MFA

### II.5.1 - Introdução

Aqui, nos discutiremos os padrões de rede que aparecem em imagens de grafite HOPG por MFA confrontadas com imagens por MTE.

### II.5.2 - Procedimento e Observações Experimentais

O MFA foi operado no modo força constante com os seguintes parâmetros de varredura: scan rate 58,86<sup>Hz</sup> e scan size 1,2 nm. As imagens obtidas passaram pelo filtro de transformada bidimensional de Fourier, com corte em 0,13 nm.

Conforme ilustra a Fig. II.11, as imagens por MFA apresentam um padrão hexagonal, onde as posições claras e escuras correspondem às regiões onde a força repulsiva sobre o cantilever é alta ou fraca, respectivamente.

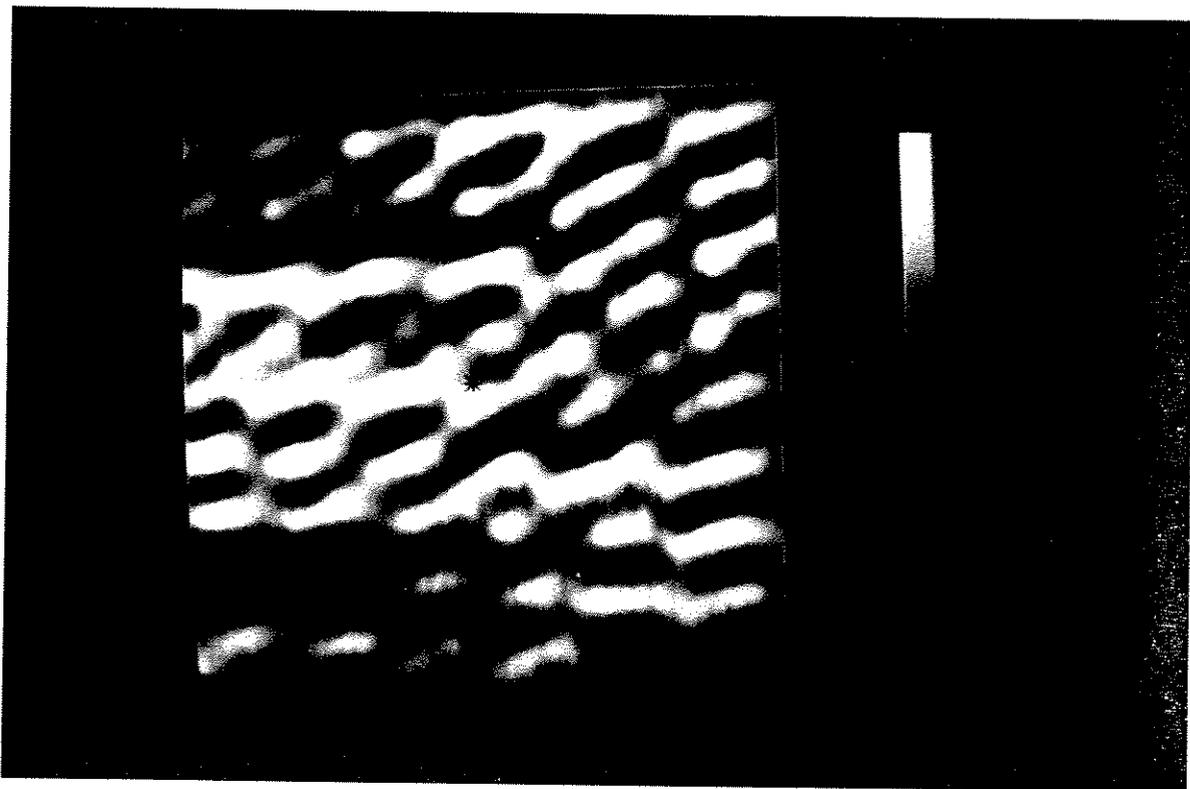


Fig. II.11 - Imagem do HOPG obtido por MFA.

Estes padrões de imagens podem ser entendidos considerando-se que as forças de interações coersivas entre os átomos de carbono de uma

mesma camada são fortemente ligados por ligações  $\sigma$ , e fracamente ligados por forças de Van der Waals entre camadas. Assim, diferenças de forças entre as posições  $\alpha$  e  $\beta$ , num mesmo plano da rede do grafite, deveriam ser muito pequenas. Como resultado, temos protuberâncias nas posições  $\alpha$  e  $\beta$ , e vales nas regiões centrais dos hexágonos, como mostrado na Fig. II.11. As máximas diferenças de altura entre as posições  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) e as regiões centrais dos hexágonos, encontradas nas imagens obtidas (total de 45 imagens) foram de aproximadamente 0.2 Å, o que está de acordo com valores publicados [4]

## II.6 - Discussões dos Resultados

Enquanto as imagens de MFA, correspondem a densidade de cargas total na região de contacto, as imagens de MTE retratam somente a densidade de cargas próximas ao nível de Fermi.

Ao analisar o grafite HOPG por estas duas técnicas, verificamos que tratava-se de um material bastante apropriado à análise por MTE devido a sua estrutura eletrônica, porém não muito adequado à análise por MFA. A densidade total de elétrons, detectadas pelo MFA, para as posições  $\alpha$  e  $\beta$  mostraram-se memos corrugadas que as densidades de estados próximos ao nível de Fermi, nas mesmas posições, detectadas pelo MTE. As amplitudes de corrugações encontradas no MTE foram de aproximadamente 1 Å para baixas voltagens de polarização, enquanto que apresentou-se na ordem de aproximadamente 0.2 Å no MFA.

A dependência das corrugações com a polaridade da tensão de polarização, mostrou-se diretamente relacionada com a estrutura de bandas próximas ao nível de Fermi do material analisado.

As imagens obtidas por MFA mostraram-se com um nível de ruído bastante alto (Fig. II.12). Segundo T. R. Albrecht *et. al.* os cantilevers não possuem um bom fator de qualidade para a frequência de ressonância à pressão atmosférica, mas possui excelente resposta quando operado sob *vácuo moderado* [6].

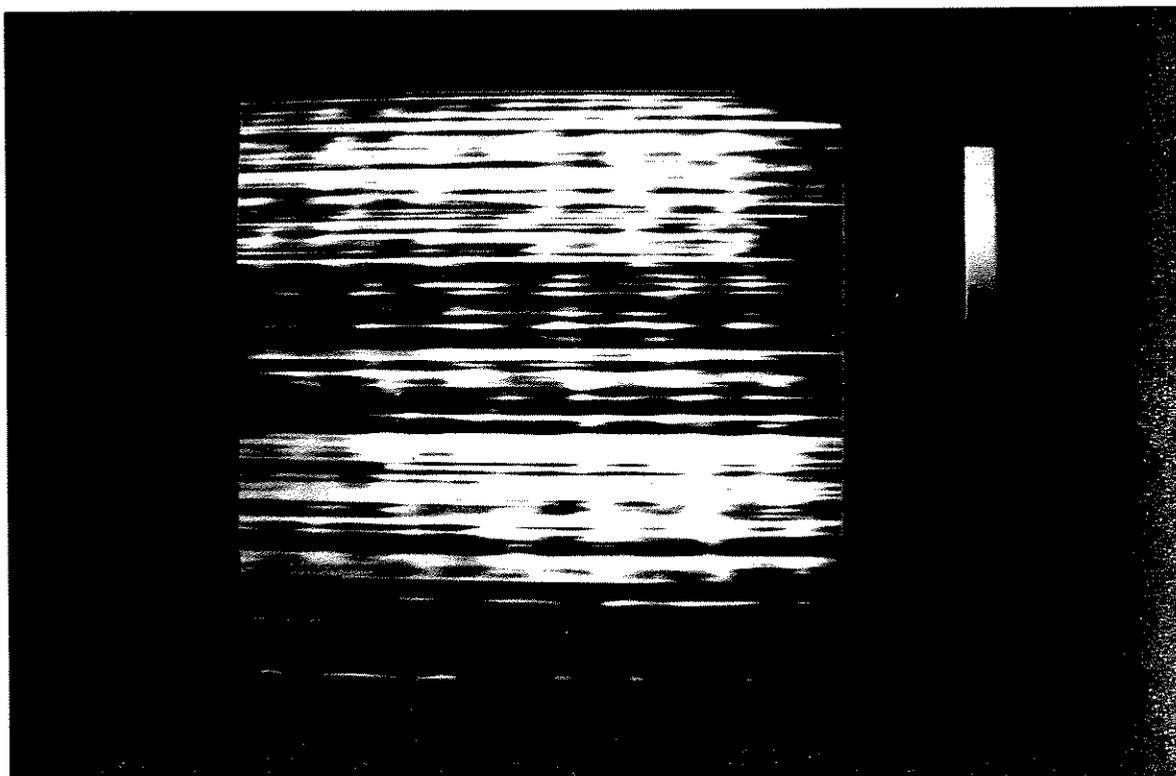


Fig. II.12 - Imagem do HOPG por MFA sem tratamento por filtros.



## Referências

- [1] - D. Tománek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz, J. Clarke, Phys. Rev. B, 35 (1987) 7790.
- [2] - J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 1998; Phys. Rev. B, 31 (1985) 805.
- [3] - J. B. Russel, "Química Geral", 1<sup>a</sup> ed. trad., Mc Graw Hill, São Paulo, 1981.
- [4] - A. Selloni, P. Carnevali, C. D. Chen, Phys. Rev. B, 31 (1985) 2602.
- [5] - D. Sarid, V. Elings, J. Vac. Sci. Technol. B, 9(2) (1991) 431.
- [6] - T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, C.F. Quate, J. Vac. Sci. Technol. A, 8(4), (1990), 3386.



### Capítulo III - ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE DIAMANTE CVD E COLÁGENO POR MFA.

Este capítulo encerra as análises entre as duas técnicas (MTE e MFA) através da colocação de duas aplicações possíveis aos dois equipamentos na área de análise de materiais. Para isto, serão utilizadas imagens obtidas em alguns trabalhos no Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (DSIF).

#### III.1 - Caracterização do Processo de Crescimento de Filmes por MFA

Através do acompanhamento do processo de crescimento de filmes de diamante em substrato de silício, pode-se observar desde a fase de reação dos gases com a superfície do silício, a fase de nucleação dos cristais de diamante até a caracterização das fases presentes na superfície dos cristais, identificação de planos cristalográficos e reconstruções através de análise da disposição dos átomos [3].

Dentre as várias técnicas de obtenção [1], [2] de filmes de heteroepitaxia do diamante pode-se citar a de deposição química de fase-vapor (chemical vapor deposition - CVD).

Foi utilizado o processo de deposição química de fase-vapor (chemical vapor deposition-CVD), para obtenção de filmes de heteroepitaxia do diamante. Nesse processo, a reação ocorre dentro de uma câmara (de aço inox ou quartzo) onde o substrato é inserido, e é sobre

este substrato que o filme de diamante será depositado. Dentro da câmara, são injetados gases que fornecerão os elementos necessários à reação, no nosso caso, foram utilizados hidrogênio, que atua como catalizador da reação e o  $CF_4$  que fornece o carbono para a formação do diamante. Logo na entrada de gases, o fluxo é passado nas proximidades de um filamento de tungstênio cuja temperatura pode variar entre 2100 a 2500°C para que o gás seja dissociado. Nas proximidades da superfície do silício deve haver energia suficiente para que a reação ocorra. Isto pode ser obtido aquecendo-se o substrato com outro filamento, através da incidência de laser ou simplesmente através do encurtamento do percurso do gás garantindo uma temperatura adequada ao chegar à superfície do substrato.

Através da análise por MFA, pode-se observar que a reação química que desencadeia a formação dos cristais de diamante, ocorre por nucleações em pontos dispersos na superfície da amostra, conforme indica a imagem da Fig. III.1. Este processo de nucleação acontece preferencialmente em locais onde a superfície tenha sido riscada ou onde haja a presença de alguns tipos de impurezas como óleos ou marcas de dedos, por exemplo [1] [2].

A Fig. III.2, que mostra o filme de diamante na interface filme-substrato, <sup>equ=1</sup> foi obtida separando-se as duas partes. Através desta imagem, pode-se compreender o processo de crescimento sob o ponto de vista químico, ou seja, como o filme de diamante reage com o óxido de silício e começa o processo de crescimento.

Outra informação importante sobre o processo, que pode ser obtida através do MFA é a taxa de crescimento da camada de diamante. amostras

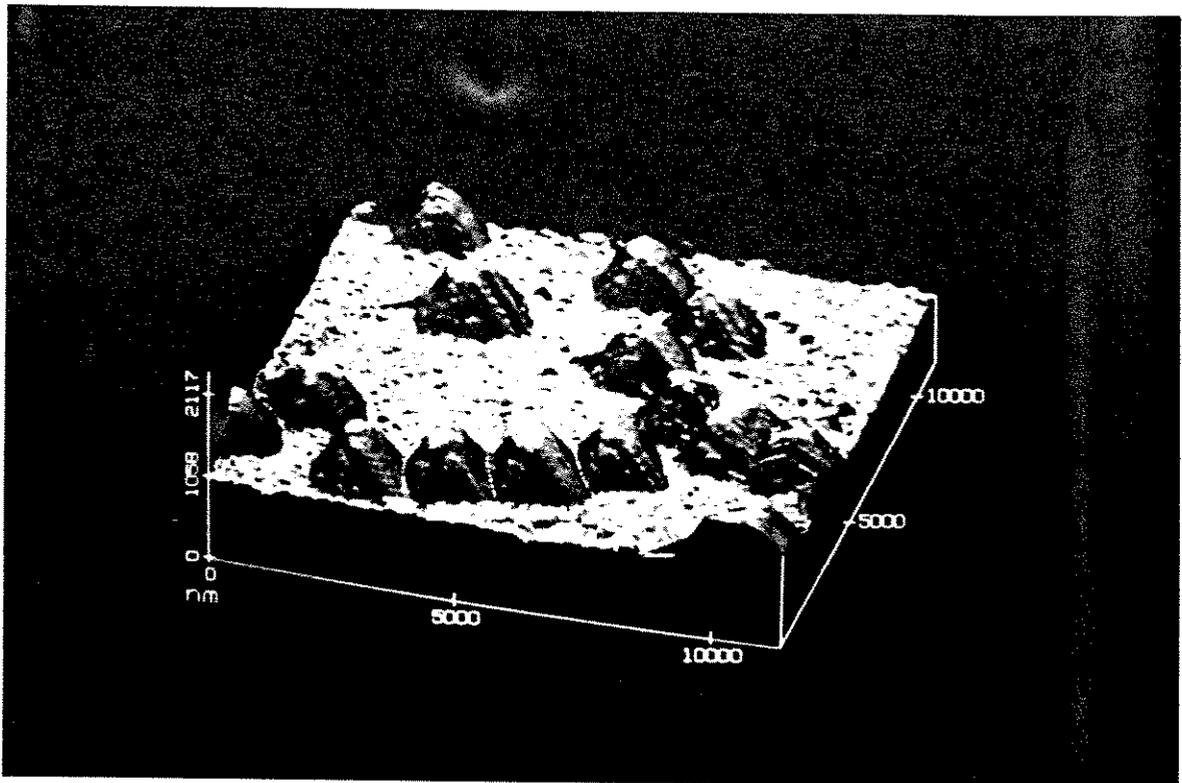


Fig. III.1 - Imagem mostrando o processo de nucleação do filme de diamante.

amostras submetidas a diferentes condições e tempos de reação, podemos acompanhar com precisão a evolução das dimensões dos cristais obtidos [3]. Na Fig. III.3a temos uma secção de uma imagem de filme de diamante com uma hora de reação apresentando grãos com alturas verticais em torno de  $0.6 \mu\text{m}$  enquanto na Fig. III.2b mostramos uma secção de uma imagem de filme de diamante com sete horas de reação apresentando grãos com alturas verticais variando entre 4 e  $5 \mu\text{m}$ .

Uma das principais características do MFA é que o tratamento dos dados fornecidos pelo microscópio, permite a obtenção de diversas informações sobre a superfície em observação. A apresentação das imagens

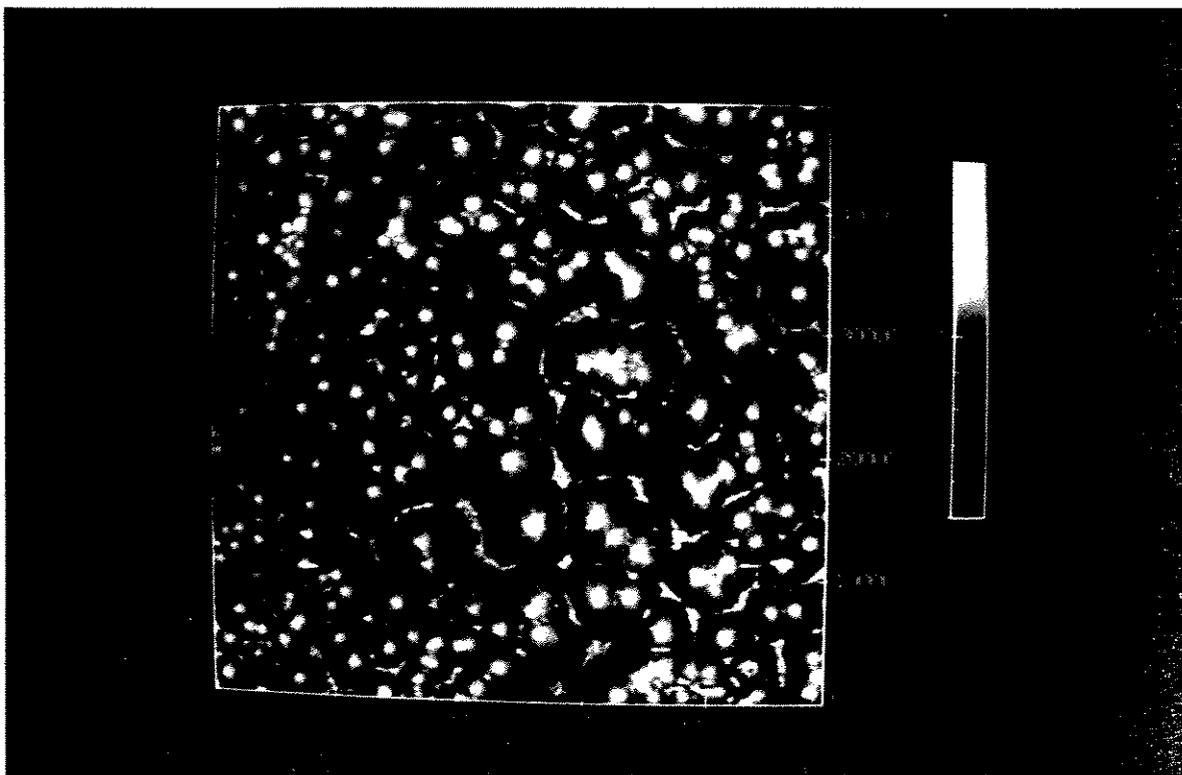


Fig. III.2 - Imagem da região de interface filme de diamante-substrato de silício.

no modo superfície (tridimensional) permite uma observação com alta definição de detalhes na superfície, de modo semelhante à microscopia de varredura de elétrons (SEM), porém com uma resolução bastante superior. A Fig. III.4 apresenta imagens em três dimensões onde é possível um perfeito discernimento entre a fase grafite e a fase diamante na superfície do cristal.

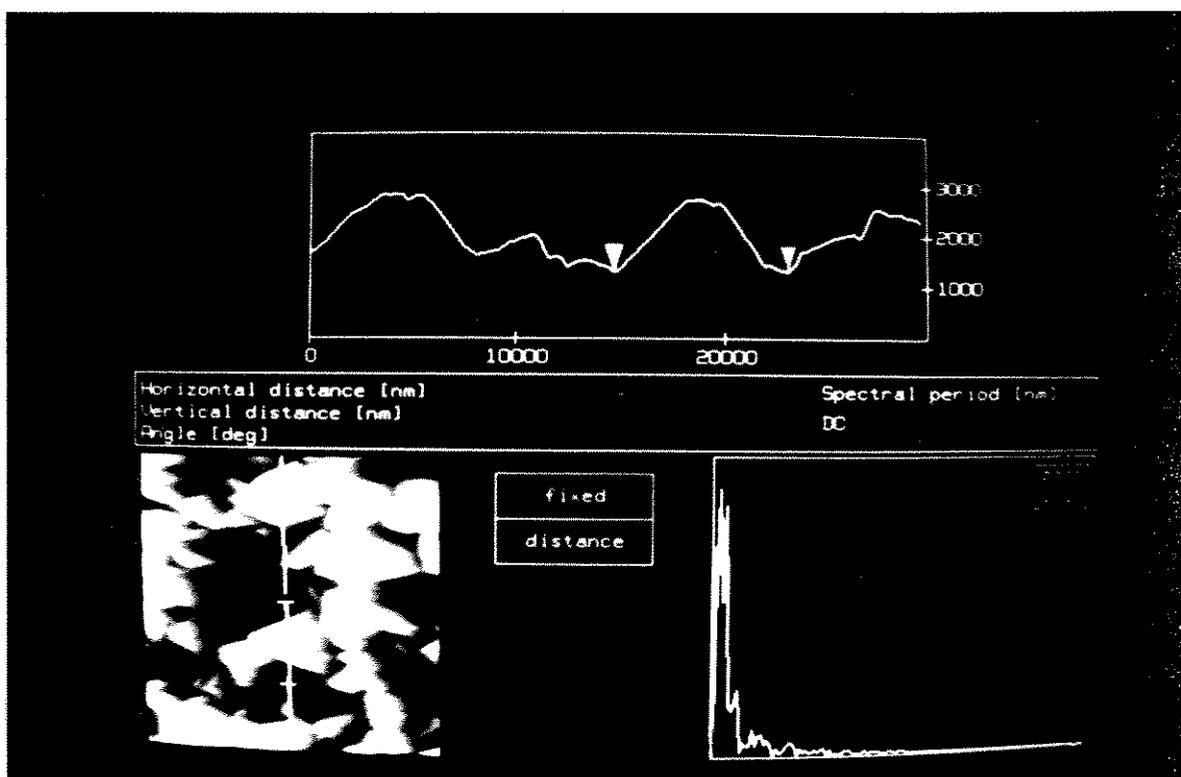
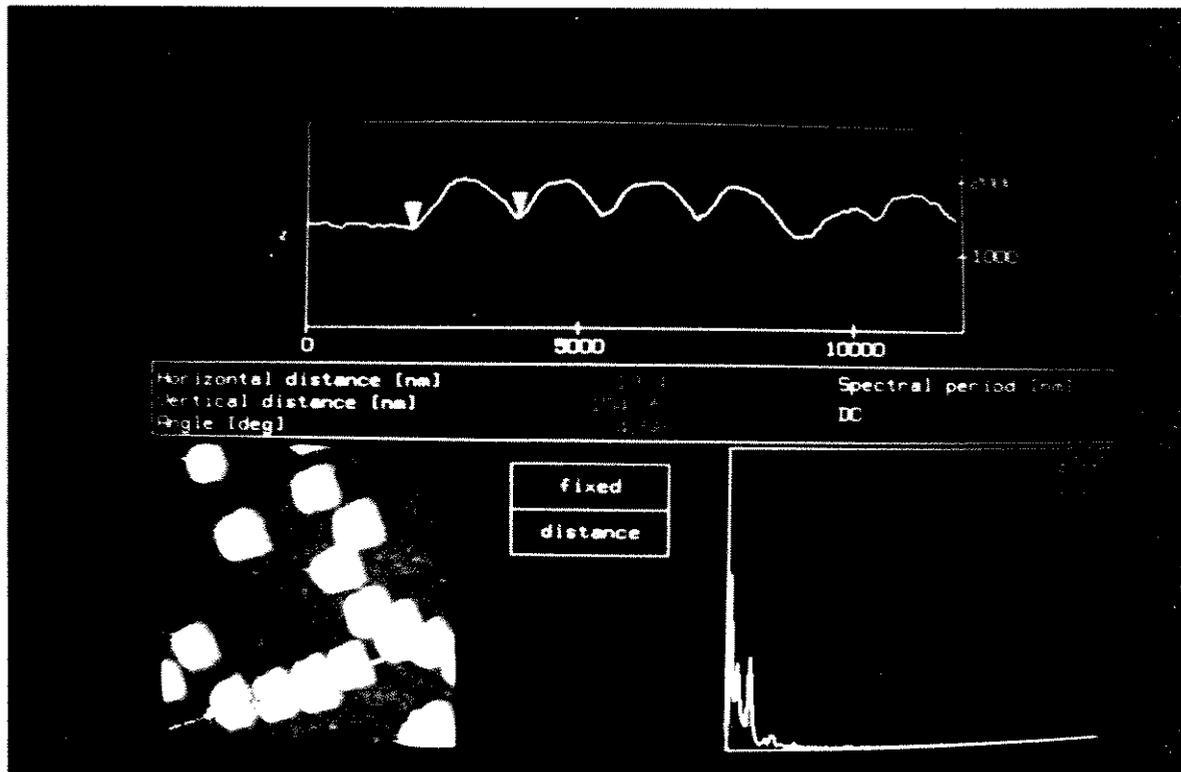


Fig. III.3 - MFA utilizado como mecanismo de acompanhamento de reações.  
 (a) Secção da imagem de um filme de diamante em substrato de silício com uma hora de reação. (b) Idem para sete horas de reação.

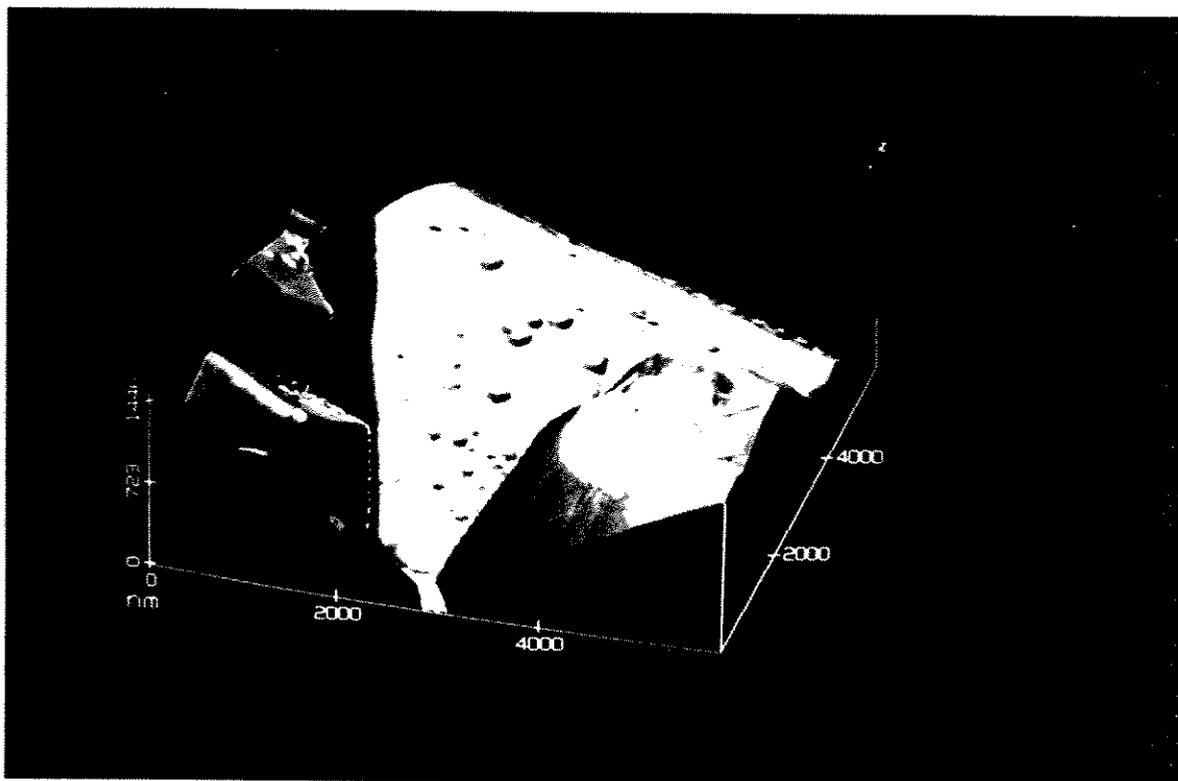


Fig. III.4 - MFA utilizado para caracterização do filme de diamante obtido. É possível identificar pontos na fase grafite.

No estudo das superfícies, outro aspecto bastante importante é o das reconstruções. Os átomos de uma superfície comportam-se de maneira diversa àqueles localizados no interior do cristal, pois as condições energéticas existentes são diferentes. Por isso, a terminação da rede cristalina nem sempre possui parâmetros comparáveis ao seu interior. Os átomos da superfície, sob determinadas condições, podem fazer ligações com átomos vizinhos ou com impurezas adsorvidas alterando as distâncias interatômicas em relação ao corpo do cristal, fenômeno conhecido como recombinação. Na Fig. III.5 podemos observar recombinações 2x1, 1x2 e 2x2 do carbono. O surgimento de recombinações na superfície depende das condições energéticas na superfície na etapa final de crescimento, ou sob

algumas condições de recozimento posterior que determinam o tipo de recombinação.

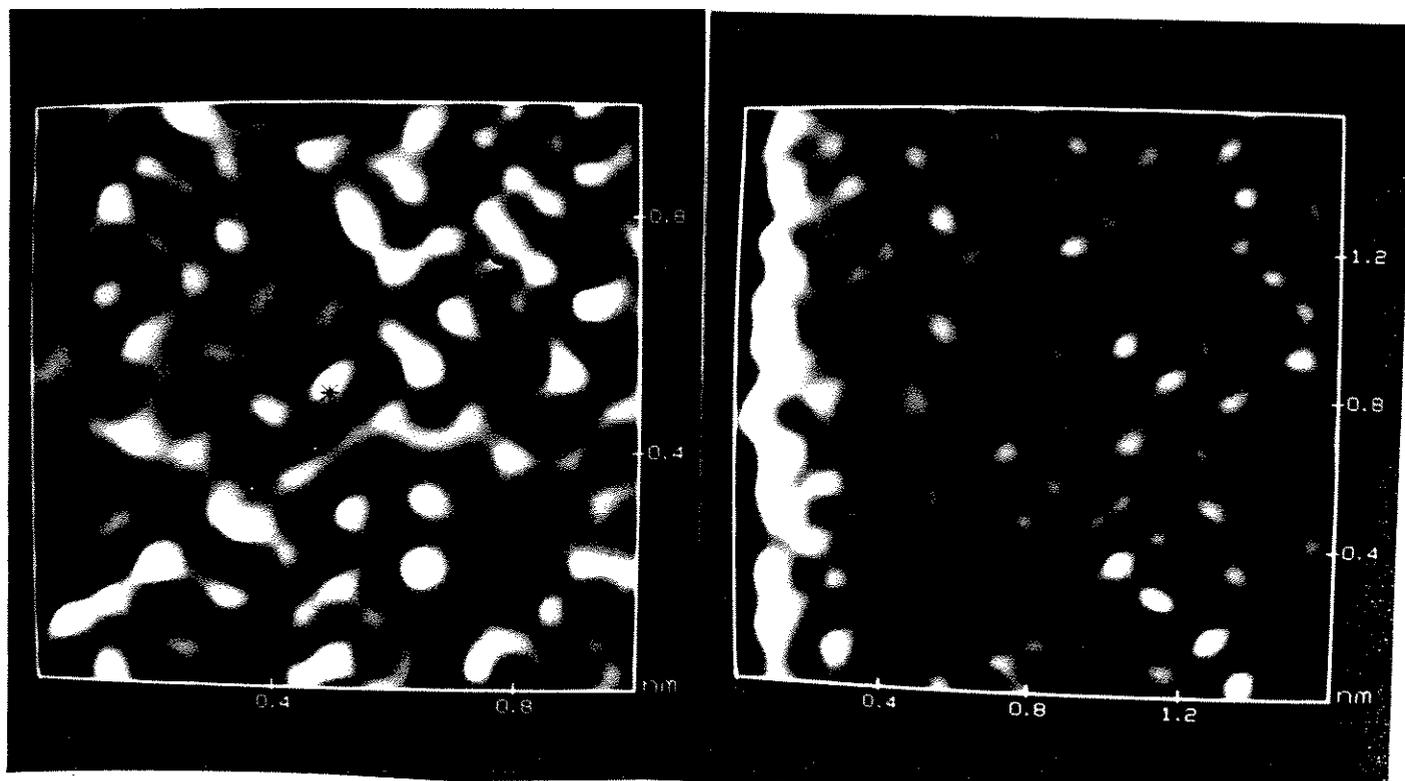


Fig. III.5 - Recombinações na superfície do filme de diamante crescido por CVD.

### III.2 - Utilização do MTE e MFA como Instrumental de Análise de Materiais Biológicos

A possibilidade de aplicação de MTE e MFA para realização de imagens da superfície de biomoléculas é uma realidade, porém algumas questões dificultam a abordagem de biomoléculas por estas técnicas, entres as quais podemos citar para o caso específico do MTE a condutividade das biomoléculas [4], e para ambas as técnicas sua grande variabilidade de coeficiente elástico [5], a localização e estabilidade das biomoléculas, dificultando o posicionamento ponta-amostra. Para vencer tais obstáculos, alternativas como o uso de vácuo, bases condutores de HOPG com as biomoléculas adsorvidas na sua superfície [6] ou o uso de misturas ou impregnações metálicas nas amostras biológicas [7] [8], têm sido utilizadas.

Entretanto, relatos de sucesso na obtenção de imagens por MTE sem metalização das amostras e sob algumas circunstâncias, mostraram que certas biomoléculas conduzem corrente elétrica. Exemplos disso são as imagens de partículas de vírus [9], de camadas da parede celular de bactérias [5], de membranas lipídicas embebidas com receptores de concanavalina [10] e DNA em solução iônica [11].

Outra alternativa para a obtenção de imagens de material biológicos é a utilização do MFA [12]. O estudo de membranas monocamadas e bicamadas [14], assim como a análise de proteínas [15] têm sido realizados. Pode-se conseguir uma grande aproximação das condições naturais (condições fisiológicas) para as estruturas a serem analisadas, proporcionando grandes vantagens, uma vez que o MFA trabalha em ar ou meio líquido [17], possibilitando a análise de células [21].

Importantes imagens, com resolução submolecular de amostras de colágeno foram realizadas em nosso laboratório com tendão de rato [22]. Na Fig III.6. pode-se observar a forma de empacotamento com arranjo paralelo, com corrugações no sentido longitudinal das fibras, com período espectral de 59,4 a 61,7 nm, correspondendo ao bandeamento do clássico

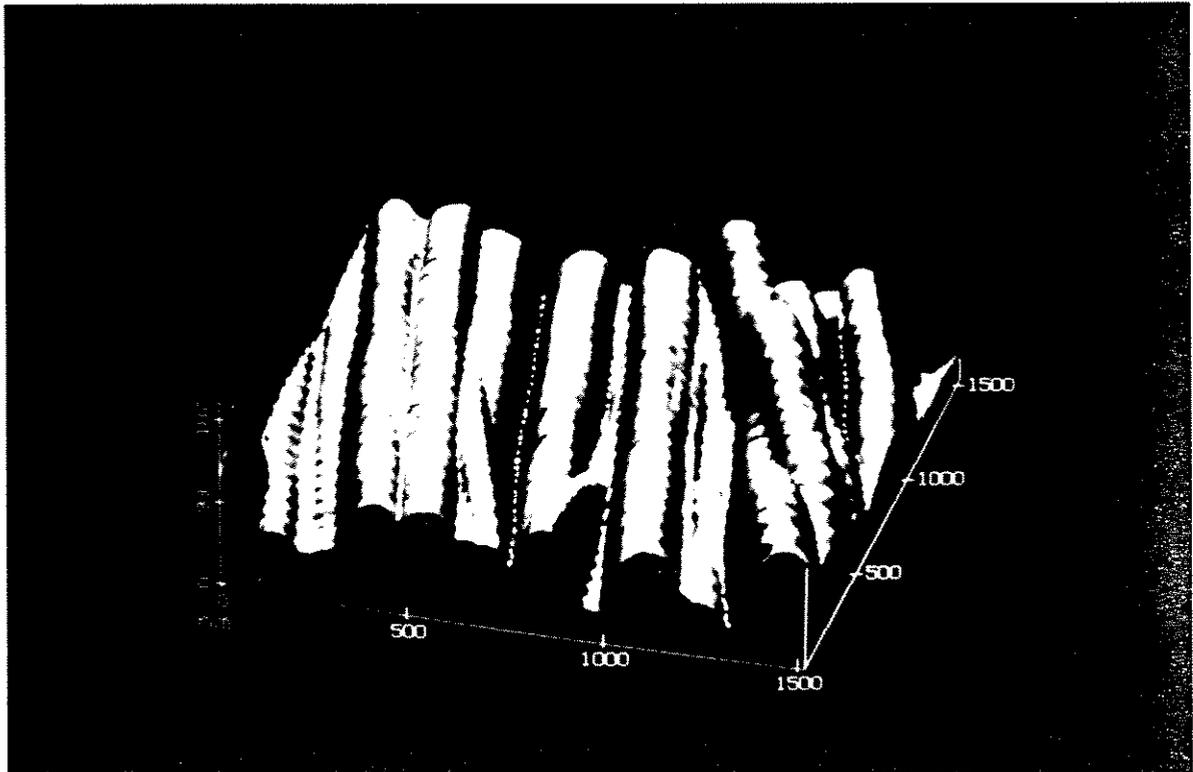
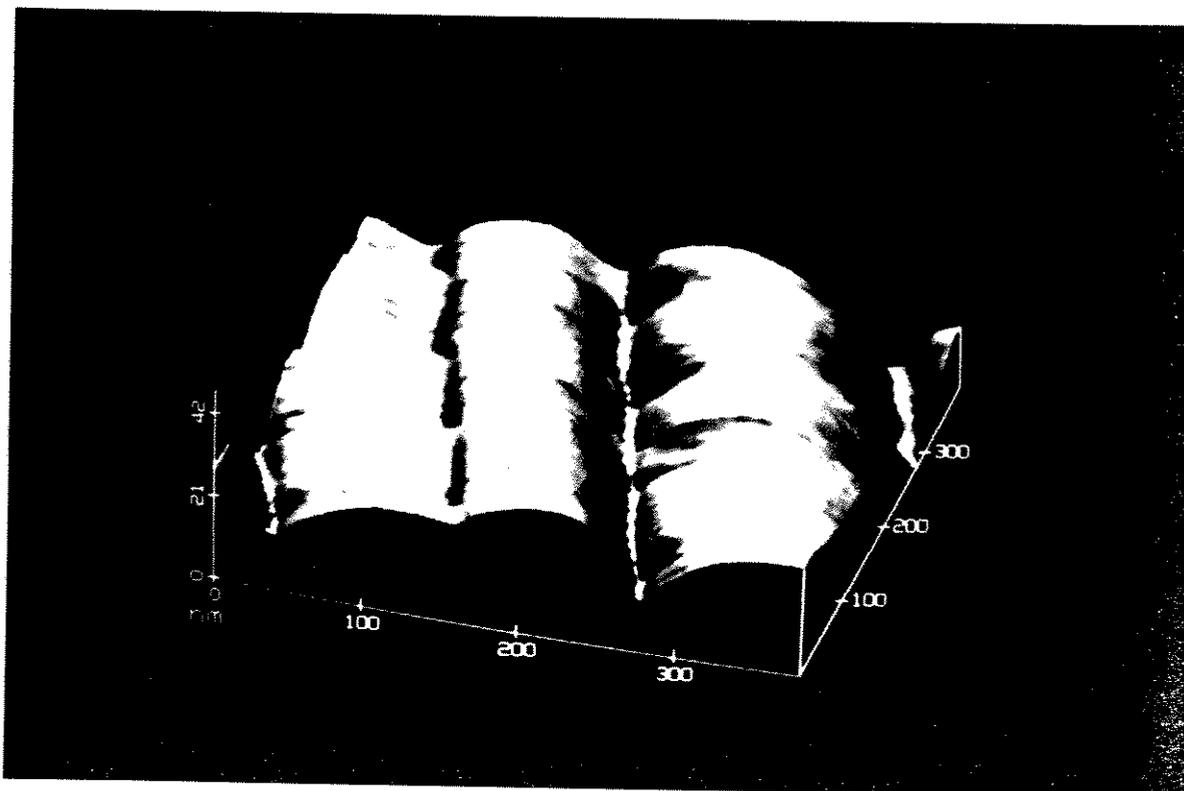


Fig. III.6 - Imagem de fibras de colágeno do tendão de rato mostrando uma organização em paralelo. (Fig. da Ref. 22)

período D visto em imagens de Microscopia Eletrônica. Na Fig. III.7 pode ser observado a diferença de fase entre uma fibra e sua adjacente,



**Fig. III.7 - Imagem de fibras de colágeno do tendão de rato, com maior ampliação, salientando as diferenças de fase entre as fibras adjacentes. (Fig. da Ref. 22)**

sugerindo um enrolamento em sentidos opostos. Conseguí-se também, imagens de boa qualidade mostrando a estrutura de " $\alpha$ " hélice do tropocolágeno (Fig. III.8), com enrolamento de tríplice hélice, aparecendo

ainda detalhes da cadeia polipeptídica, com medidas de período espectral bastante próximos dos valores encontrados em trabalhos de difração de raio-X e dos modelos atualmente propostos para o colágeno tipo I.

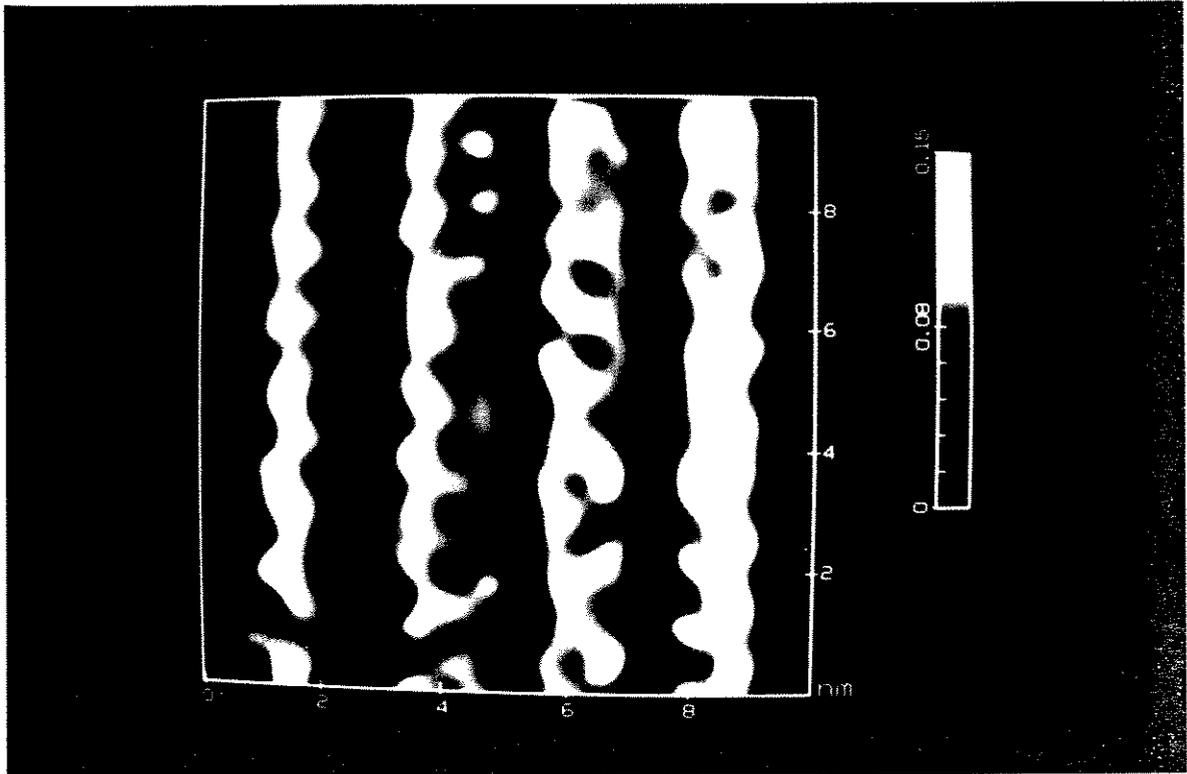


Fig. III.8 - Imagem submolecular do tropocolágeno, mostrando o enrolamento na forma de tripla hélice. (Fig da ref. 22)

## Referências

- [1] - K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshuno, Appl. Phys. Lett., 52(6), (1988)437.
- [2] - A. A. Morrish, P. E. Pehrsson, Appl. Phys. Lett., 59(4), (1991) 417.
- [3] - V. Baranauskas, M. Fukui, C. R. Rodrigues, N. Parizotto, V. J. Trava-Airoldi, Appl. Phys. Lett., 60(13), (1992)1756.
- [4] - S. Mhindsay, T. Thundat, L. Nagahara, J. Microscop., 2B, (1988), 152.
- [5] - D. C. Dahn, M. O. Watanabe, B. L. Blackford, M. H. Jericho, T. J. Bevaridge, J. Vac. Sci. Technol., A6, (1988), 548.
- [6] - J. A. N. Zasadzinski, J. Schneir, J. Gurby, V. Ellings, P. K. Hansma, Science, 239, (1988), 1013.
- [7] - G. Travaglini, H. Rohrer, M. Amrein, H. Gross, Surf. Sci., 239, (1987).
- [8] - M. Amrein, A. Stasiak, H. Gross, E. Stoll, G. Travaglini, Science, 240,(1988), 514.
- [9] - A. M. Baro, R. Miranda, J. Alaman, N. Garcia, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, J. L. Carrascosa, Nature, 315, (1985), 253.
- [10] - J. K. H. Horber, C. A. Lang, T. W. Hansch, W. M. Heckl, H. Mohwald, Chem. Phys. Lett., 145(2), (1988), 151.
- [11] - S. M. Lindsay, B. Barris, J. Vac. Sci. Technol., A6, (1988), 544.
- [12] - G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett., 56, (1986), 930.
- [13] - H. K. Wickramasighe, Sci Amer., 260, (1989), 98.
- [14] - O. Marti, H. O. Ribi, B. Drake, T. R. Albrecht, C. F. Quate, P. K. Hansma, Science, 239, (1988)50.



UNICAMP

- [15] - M. Egger, F. Ohnesorge, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Candel, H. G. Hansma, P. K. Hansma, *Science*, **243**, (1989), 1582.
- [16] - S. A. C. Gould, O. Marti, B. Drake, L. Helleman, C. E. Bracker, P.K. Hansma, N. L. Keder, M.M. Eddy, G. D. Stucky, *Nature*, **332**, (1988), 332.
- [17] - B. Drake, C. B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Candel, H. G. Hansma, P. K. Hansma, *Science*, **243**, (1989) 1586.
- [18] - D. L. Worcester, H. S. Kim, R. G. Miller, P. J. Bryant, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, (1990)403.
- [19] - A. L. Weisenhorn, B. Drake, C. B. Prater, S. A. L. Gould, P. K. Hansma, F. Ohnesorge, M. Egger, S. P. Heyn, H. E. Gaub, *Biophys. J.*, **58**, (1990)1251.
- [20] - Y. Simich-Krstich, M. Kelly, C. Schneider, M. Krasovich, R. McCurkey, D. Koruga, S. Hameroff, *FASEB J.*, **3**, 1989)2184.
- [21] - H. J. Butt, E. K. Wolff, S. A. C. Gould, B. D. Northern, C. M. Peterson, P. K. Hansma, *J. Struct. Biol.*, **105**, (1990) 54.
- [22] - V. Baranauskas, B. C. Vidal, N. A. Parizotto, *Submetido à Science*.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foi abordado uma revisão das técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons e Microscopia de Força atômica, para que o leitor possa se situar no contexto destes equipamentos. Na sequência, um confronto MTE<sub>x</sub>MFA na análise de grafite HOPG. E por fim, apresentação de trabalhos desenvolvidos em nosso laboratório.

Do confronto MTE<sub>x</sub>MFA, pode-se concluir que destes equipamentos obtém-se informações complementares, o primeiro apresentando densidades de estados próximos as nível de Fermi e o segundo densidade total de estados.

Do MTE viu-se que a corrente de tunelamento é dependente dos autoestados  $\psi$  do material em análise, e seu comportamento com a tensão de polarização na junção de tunelamento (ponta-amostra) irá depender da configuração da distribuição da estrutura de bandas da amostra. Assim no caso de uma amostra de elementos compostos, com uma polarização da tensão aplicada à junção de tunelamento, pode-se salientar um ou outro elemento.

Estes dois equipamentos mostraram-se como ferramentas poderosas na análise de superfície, pois com elas foi possível acompanhar processos de reação, caracterização deste processo, identificação de processos de recombinação e conhecimento de novas estruturas.