

AS TÉCNICAS DE MICROSCOPIA E ESPECTROSCOPIA DE TUNELAMENTO POR VARREDURA

N. G. Dhere*

Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais, Pça. Gen. Tibúrcio, 80, URCA
22.290 - Rio de Janeiro, RJ

O desenvolvimento das técnicas de microscopia de tunelamento por varredura (scanning tunneling microscopy - STM) e espectroscopia de tunelamento por varredura (scanning tunneling spectroscopy - STS) foi iniciado pelos pesquisadores Binnig e Rohrer da IBM em Zurich em 1978, com intuito de estudar a estrutura e as propriedades elétricas das camadas de isolantes finas o suficiente para permitir passagem da corrente pelo tunelamento. Na técnica de STM, mede-se a corrente de tunelamento através de vácuo ou um isolante entre uma agulha muito fina (consistindo preferivelmente de uma pirâmide na escala atômica), mantida a uma distância de alguns angstroms da superfície a ser estudada. Durante a varredura mantém-se a corrente constante ou a separação constante, medindo-se a separação, a corrente ou a voltagem equivalente. As imagens de STM demonstram a topografia da superfície em pseudo-três dimensões. Na técnica de STS obtêm-se características da variação da corrente com a voltagem em cada ponto. As imagens obtidas fornecem informações sobre a topografia e principalmente sobre a densidade local de estados eletrônicos, o tipo de ligação química, propriedades elétricas e até supercondutores. A possibilidade de obter imagens em escala de átomos despertou grande interesse nestas técnicas. Porém é necessário enfrentar problemas imensos de instrumentação tais como: preparação de agulhas extremamente finas, obtenção do posicionamento preciso e diminuição de vibrações. Os recentes desenvolvimentos de conjuntos compactos de posicionamento e de varredura com problema reduzido de vibração e de preparação de agulhas finas possibilitarão a utilização destas técnicas em ampla escala. O trabalho descreve os princípios, o desenvolvimento da instrumentação e os resultados mais interessantes obtidos pelos diversos pesquisadores e os esforços do SERI na construção de um microscópio para complementar as técnicas existentes de caracterização de superfícies e interfaces e de filmes finos.

* Currently, Visiting Scientist, Solar Energy Research Institute, 1617 Cole Blvd, Golden, CO 80401, U.S.A.

Microscopia de Tunelamento por Varredura

1. INTRODUÇÃO

Foram desenvolvidas nos últimos anos as técnicas de Microscopia de Tunelamento por Varredura "Scanning Tunneling Microscopy - STM" e Espectroscopia de Tunelamento por Varredura "Scanning Tunneling Microscopy - STS". As técnicas permitem a obtenção de imagens pseudo-tridimensionais, posição de átomos ou densidade local dos estados eletrônicos, e caracterização química e supercondutora na escala de átomos.

2. TEORIA

O funcionamento de microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura se baseia no efeito de tunelamento dos elétrons. A teoria clássica prevê, no caso de uma estrutura de dois condutores separados por

uma camada isolante i.e. por uma barreira de potencial, a reflexão total de um elétron incidente com energia menor que a altura de barreira. Porém, na mecânica quântica a função de onda do elétron possui valores finitos dentro da barreira, significando um valor finito (não igual a zero) para a probabilidade de encontrar o elétron $\psi(x)$. $\psi^*(x)$. Num isolante espesso, a função de onda decai rapidamente a zero. Enquanto isto, numa barreira extremamente fina ($< 50 \text{ \AA}$), a função de onda propaga com certa atenuação, ao outro condutor, resultando-se numa finita probabilidade do elétron atravessar a barreira (fig. 1). Quando o elétron passa de um eletrodo ao outro por este mecanismo, o processo é denominado tunelamento.

Numa estrutura planar, a densidade de corrente de tunelamento dos elétrons livres, j , de um eletrodo para outro, através de um isolante fino, com espessura, s , e altura efetiva de tunelamento, com a aplicação de uma voltagem, V , é dada por, (1),

$$j = \frac{q}{4\pi^2 \hbar^2 s^2} \left[\phi \exp \left\{ + \frac{2s}{\hbar} (2m \phi)^{1/2} \right\} - (\phi + qV) \exp \left\{ - \frac{2s}{\hbar} [2m (\phi + qV)]^{1/2} \right\} \right] \quad (1)$$

onde foi desprezada a função de forma da barreira ($\beta = 1$), $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ a constante de Planck, m - massa de elétron, q - carga de elétron e $\phi = (\phi_1 + \phi_2)/2$, ϕ - funções trabalho. No caso de voltagens $V \ll \phi$, a densidade da corrente de tunelamento pode ser escrito como (2).

$$j = \left(\frac{q^2}{\hbar} \right) \left(\frac{k_0}{4\pi^2 s} \right) V \exp(-2k_0 s) \quad (2)$$

$$2K_0 = 1,055 \sqrt{\phi} \text{ (eV)}$$

A operação das técnicas de STM e STS, utiliza o fato de a corrente de tunelamento ser extremamente sensível a distância de tunelamento. A ponta de uma agulha muito fina é mantida a distâncias muito pequenas de modo a poder passar uma corrente mensurável com a aplicação de uma voltagem pequena (2mV-2V). Embora a barreira não seja planar, a variação da corrente com a separação efetiva entre a superfície e a agulha continua ser essencialmente exponencial. Sobre uma superfície corrugada, a corrente entre a agulha e a superfície se concentra num filamento fino entre a ponta e a superfície. A corrente de tunelamento decai aproximadamente uma ordem de grandeza por cada aumento da separação de 1 Å. Para as agulhas bem apontadas, no caso extremo possuindo um único átomo no ápice da agulha, o diâmetro efetivo do filamento se assemelha as dimensões atômicas. NO STM, uma agulha mantida a uma diferença constante de potencial, é varrida sobre a superfície em um dos dois modos (2,3). No modo de corrente constante, mede-se a separação entre a agulha e a superfície, necessária para manter a corrente. Obtem-se uma imagem pseudo-tridimensional das varreduras, Z e Y com x , como mostrado na fig. 2(a). No outro modo, denominado o modo de separação constante, mede-se a corrente enquanto que a separação é mantida fixa. Neste modo, obtem-se a imagem I e y com x (fig. 2b). É possível neste modo também medir a voltagem para manter a corrente constante. É necessário escolher a voltagem adequada e também atribuir um peso para as quantias z e y ou I e y , para poder distin-

guir melhor entre os detalhes de estrutura nas imagens. No caso das superfícies eletronicamente homogêneas, as imagens demonstram a topografia da superfície na escala atômica, com uma modificação devido a resolução do instrumento. Fig. 3 mostra a imagem pela STM da superfície limpa do plano (100) de Au, obtida a corrente constante de 1 mA. Pode-se observar os terraços planos e os degraus monoatômicos. As ondulações são formadas pela periodicidade atômica (2,3).

O modo de corrente constante foi o primeiro a ser empregado, e fornece as topografias com dimensões de aproximadamente 10 Å ou maiores. É mais conveniente para as superfícies não planas na escala atômica. O modo de separação constante é entretanto mais rápido, como os circuitos eletrônicos respondem mais rapidamente ao impulso do "feed-back". As distorções das imagens são minimizadas. Isto pode ser importante quando se trata de estudos em tempo real.

Se a superfície não for homogênea eletronicamente, os detalhes nas imagens são gerados tanto pelas propriedades eletrônicas e químicas quanto pela topografia. A informação sobre a densidade local dos estados pode ser obtida pela Espectroscopia de Tunelamento por Varredura, STS, onde as imagens registram a variação de dI/dV ou dI/ds mantendo-se a corrente média constante. A fig. 4 mostra as imagens de STS de tipo dI/dV com V do plano (100) de níquel encoberto parcialmente por uma camada de NiO (2). O pico a 0,8 V na Fig. 4 (a) é característico de NiO. Pode-se ver que a identificação da cobertura da região a esquerda por uma ilha de NiO na fig. 4 (b) é possível por STS mas não pela STM.

Em vez de resultados baseados na transferência dos Hamiltonianos entre a agulha e a superfície, foram obtidos mapas de contorno de densidades de corrente calculadas entre átomos adsorvidos de enxofre e sódio sobre superfícies na forma de geléia (contínua sem estrutura) mostrando que às distâncias de 10, 6 e 0 raios de Bohr entre os eixos dos átomos ocorrem variações significativas na densidade de corrente (fig. 5). O raio de Bohr, que corresponde ao raio da primeira órbita de hidrogênio, constitui uma unidade adequada para as medidas em escala de átomos. O raio de Bohr é dado por

$$\text{Raio de Bohr} = \frac{h^2}{mq^2} \approx 0,5 \text{ \AA}.$$

Os processos de STM e STS operam tanto em vácuo quanto em gases, água deionizada e até em nitrogênio líquido. Porém a resolução obtida no vácuo é a melhor.

3. DESCOBERTA e DESENVOLVIMENTO

O trabalho sobre o microscópio de tunelamento por varredura foi iniciado em 1978 pelos pesquisadores Gerd Binnig que era um aluno de pós-graduação da Universidade de Wolfgang Goethe em Frankfurt e Heinrich Rohrer dos Laboratórios da IBM em Zurich (4). Binnig esperava poder varrer um fio fino de um "whisker" metálico, porém verificou logo que uma estrutura longa e fina apresentaria problemas insuperáveis de vibração. Ele tinha calculado uma resolução de 45 Å com as agulhas de tungstênio com um diâmetro de aproximadamente 1000 Å, disponíveis na prática. Encontrou porém uma resolução atômica, resultante de uma protuberância na superfície (fig. 6). A superfície geométrica da agulha está demonstrada na fig. 6 por um contorno suave juntamente com as saliências devido a rugosidade e contornos dos átomos.

Um dos maiores problemas no STM tem sido o afinamento da agulha ao ponto de obter uma ponta na forma de uma pirâmide atômica. Diversos grupos utilizam os de tungstênio polidos ou gravados por ataque químico. A ponta produzida às vezes possui uma região com uma saliência com dimen-

sões atômicas. Os tratamentos posteriores para obter uma ponta melhor consistem em: i) Aplicação de uma voltagem alta o suficiente, a uma separação de $\sim 1000 \text{ \AA}$, em alto vácuo, até um súbito aumento na corrente de tunelamento; ii) Manter uma oscilação a uma frequência de $\sim 1 \text{ kHz}$ na direção z, aumentando-se a intensidade até um súbito aumento na corrente de tunelamento; e iii) Operar na configuração de tunelamento durante uns 10 min a 1 h. Ultimamente, o processo (iii) tem sido o mais recomendado iniciando-se de uma agulha afinada por gravação química. As técnicas utilizadas na microscopia de íons sob influência do campo podem produzir uma ponta terminando-se em pirâmide atômica.

O outro problema mais agudo tem sido a redução de vibrações. Os primeiros conjuntos utilizaram levitação com eletroímãs supercondutores. Os conjuntos das segunda e terceira geração utilizaram molas em dois estágios. Felizmente, os novos conjuntos se baseiam na rigidez das estruturas compactas e amortecedores das vibrações de borracha sintética, "viton" e são bem mais simples e compactos e também mais adequados a operação em alto vácuo.

O posicionamento grosso é obtido pelos parafusos com passo fino, engrenagens de redução e alavanca. Por exemplo um parafuso com passo de 80 linhas/cm, uma engrenagem de redução de 50:1 e uma alavanca com vantagem de 10:1 podem proporcionar um movimento de 7 \AA por rotação de 1° . Uma alavanca de 10:1 permite movimento de $100 \mu\text{m}$ por 1 mm . O posicionamento fino e a varredura são obtidos por um tripé piezo-elétrico como mostrado na fig. 7.

A eletrônica necessária consiste em i) a fonte de voltagem com os amplificadores para as varreduras x e y; ii) a fonte de voltagem com o medidor da corrente para a corrente de tunelamento; iii) o comparador-amplificador para o ajuste da corrente de tunelamento e iv) o mostrador de imagem. Computadores podem ser utilizados para fornecer a voltagem de varredura e para obter e gravar as imagens tendo a vantagem de poder utilizar as técnicas de rotação das imagens para melhor salientar os detalhes. Especialmente no caso de conjuntos em ultra alto vácuo, as imagens se mantêm estáveis durante vários minutos ou até horas possibilitando a utilização de computadores para a obtenção das imagens (5-7).

4. EXEMPLOS

As técnicas de STM e STS têm sido utilizadas nos estudos de superfícies de diversos tipos de materiais. Um dos mais destacados exemplos é a imagem de superfície reconstruída de um semicondutor. Quando um monocristal de silício é aquecido a 900°C , ocorre um rearranjo dos átomos da superfície. A formação da nova rede bidimensional é denominada "reconstrução". A fig. 8 mostra a reconstrução 7×7 da superfície de Si (4). As imagens obtidas por diversos pesquisadores mostram que a reconstrução prossegue até os degraus em cada terraço, e que entre os modelos propostos os baseados em adátomos (átomos sobre a superfície) são os mais adequados e que especialmente o do Takayanagi mostra um casamento perfeito com o arranjo observado. A reconstrução nas superfícies de outros semicondutores tipo Ge, Ga As e ligas de Si-Ge também foram observadas pelo STM. Embora as imagens se assemelhem às estruturas de átomos elas representam a variação de densidade local de estados eletrônicos e não as posições atômicas. Isto foi demonstrado conclusivamente por Stroscio e colegas. Sobre a superfície (111) de Si existem duas bandas de estados de superfície, uma cheia e próxima a banda de valência do Si monocristalino e outra $0,45 \text{ eV}$ acima, vazia e próxima ao centro de banda proibida do Si monocristalino. Stroscio e colegas verificaram que no caso de amostra polarizada a $-0,7 \text{ V}$, os elétrons passam por tunelamento, da banda cheia dos estados de superfície de Si à ponta de agulha, e portanto as imagens de STM mostram a densidade de estados de bandas cheias.

Enquanto isto, quando a polarização é invertida, os elétrons passam da ponta da agulha à banda vazia dos estados de superfície de Si e a imagem de STM corresponde a densidade de estados da banda vazia. A reconstrução de superfície no plano (111) de Si foi reconhecida e tem sido estudada através de técnica de difração de elétrons de baixa energia "low energy electron diffraction - LEED". Porém a sua visualização só foi possível com STM. A utilização da técnica para as superfícies tecnológicas para mostrar e poder visualizar a reconstrução da superfície de Si, um dos mais importantes semicondutores, tem resultado no aumento de interesse e de atividades em STM e STS. O mesmo deve ocorrer com o novo interesse em supercondutores com alta temperatura crítica. A fig. 9 mostra a imagem pela STS de transição supercondutora em Nb_3Sn , onde

$$\sigma(V=0) = \text{o estado supercondutor}$$

$$\sigma(V \gg \Delta) = 1 \text{ estado normal}$$

e Δ é a voltagem de "gap" do supercondutor. Pode-se ver o estado normal num canto da amostra quase toda no estado de supercondutor.

Um material ideal para estudos por STM e STS é o grafite pirolítico altamente ordenado "highly oriented pyrolytic graphite - HOPG", uma vez que apresenta superfícies atômicamente planas com extensão de até 1000 \AA e sem degraus. A estrutura de grafite HOPG consiste em rede hexagonal dos átomos. As ligações entre os átomos do plano é forte. As diversas camadas de grafite entretanto são ligadas pela força fraca de Van der Waal. Na superfície de grafite encontra-se dois tipos de sítios para os átomos de carbono. No primeiro tipo os átomos da camada de topo se colocam diretamente acima dos átomos da segunda camada. No segundo os átomos da camada de topo não possuem os átomos correspondentes na segunda camada. A fig. 10 mostra a imagem por STM da superfície de grafite HOPG. Os pontos claros com arranjo hexagonal correspondem aos átomos de carbono nos sítios de segundo tipo, mostrando mais uma vez que a imagem de STM não fornece uma topografia simples da superfície. Devido a característica desejável de superfícies planas, o grafite HOPG tem sido utilizado extensivamente na obtenção de imagens no vácuo, no ar e na água deionizada.

A técnica de STM foi utilizada também para estudo de DNA, a matéria base de toda a vida; as imagens mostram a periodicidade da hélice.

5. PROJETO DE CONSTRUÇÃO

Pode ser visto pelo exposto acima que as técnicas de STM e STS são muito versáteis podendo ser utilizados nos estudos de superfícies tecnológicas como técnicas complementares. Os recentes desenvolvimentos e os desenhos mais simplificados têm provocado uma redução no custo dos conjuntos e devem possibilitar a construção do sistema de microscopia e espectroscopia de tunelamento por varredura em diversos laboratórios. O Solar Energy Research Institute está planejando o desenvolvimento e construção de um microscópio de tunelamento para complementar as técnicas existentes de caracterização de superfícies e interfaces e de filmes finos. Pretende-se participar deste desenvolvimento e construção para que posteriormente possa desenvolver e construir um microscópio no País.

6. CONCLUSÕES

As técnicas de STM e STS são versáteis e podem ser utilizadas especialmente como técnicas complementares na análise de superfícies dos materiais tecnológicos. Os problemas iniciais de vibrações e preparação de agulhas extremamente finas estão sendo solucionados através de novos conjuntos compactos e novas técnicas de preparação de agulhas.

Nos materiais homogêneos eletronicamente, as imagens de STM mostram a posição de átomos, enquanto isto em outros materiais elas mostram a densidade local de estados eletrônicos. As imagens de STS fornecem informação sobre a ligação química, estado supercondutor, etc.

Embora possa-se obter imagens no vácuo, ar, água deionizada e até em nitrogênio líquido, as imagens em ultra alto vácuo são as mais estáveis e mais nítidas.

7. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi patrocinado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e US Department of Energy. O autor agradece os seguintes pesquisadores pelo uso das figuras: Dr. Gerd Binnig e Dr. Heinrich Rohrer (fig. 3, 4 e 7); Prof. Paul K. Hansma e Dr. Jerry Tersoff (fig. 2, 3, 5 e 9); e Prof. Calvin F. Quate e Dr. Sang-li Park (fig. 6, 8 e 10).

8. BIBLIOGRAFIA

1. J.G. SIMMONS em L.I. Maissel e R. Glang (eds.); Handbook of Thin Film Technology, Mc-Graw Hill, New York, 1970.
2. G. BINNIG e H. Rohrer; IBM J. Res. Develop. 30 (1986), 355-369.
3. P.K. HANSMA e J. Tersoff; J. Appl. Phys. 61 (1987), R1-R23.
4. C.F. QUATE; Physics Today, Aug. 1986, 26-33.
5. S. CHIANG e R.J. Wilson; IBM J. Res. Develop. 30 (1986), 515-519.
6. J.E. DEMUTH, R.J. Hamers, R. M. Tromp. e E. Wellard; IBM J. Res. Develop. 30 (1986), 396-402.
7. Th. BERGHAUS, N. Neckenmeyer e St. Tosch; IBM J. Res. Develop. 30 (1986), 520-524

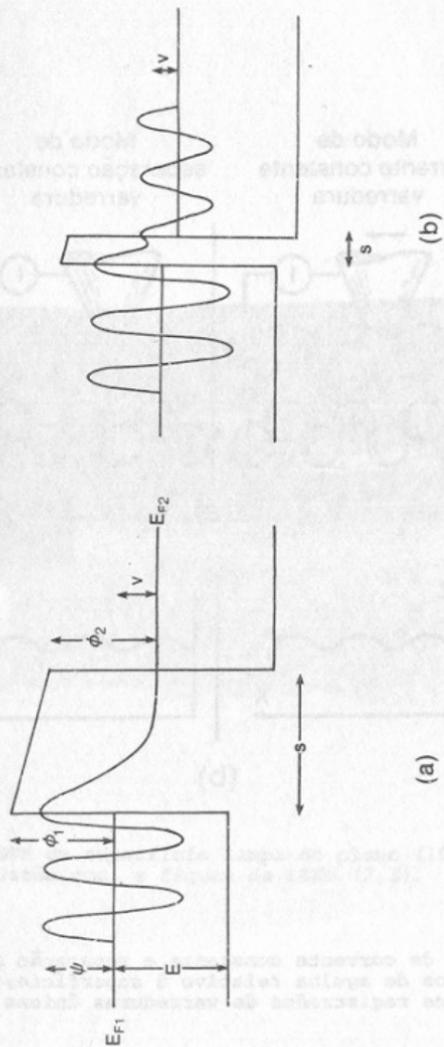


Fig. 1 O efeito de tunelamento. (a) A função do elétron decai rapidamente num isolante espesso; (b) A função onda atravessa com atenuação um isolante extremamente fino.

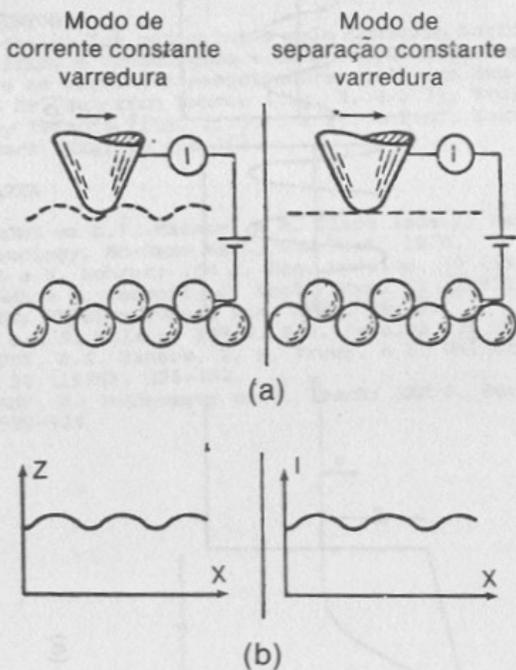


Fig. 2 Os modos de corrente constante e separação conatante
 (a) Traços de agulha relativo à superfície;
 (b) Traços registrados de varreduras únicas (3).

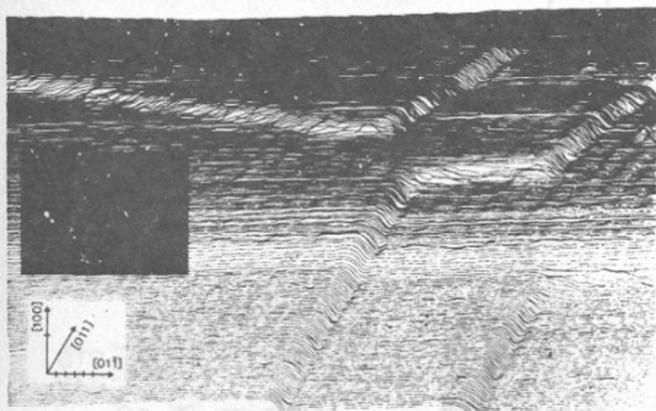


Fig..3 Imagem por STM da superfície limpa do plano (100) de Au, com degraus monoatômicos, e figura de LEED (2,3).

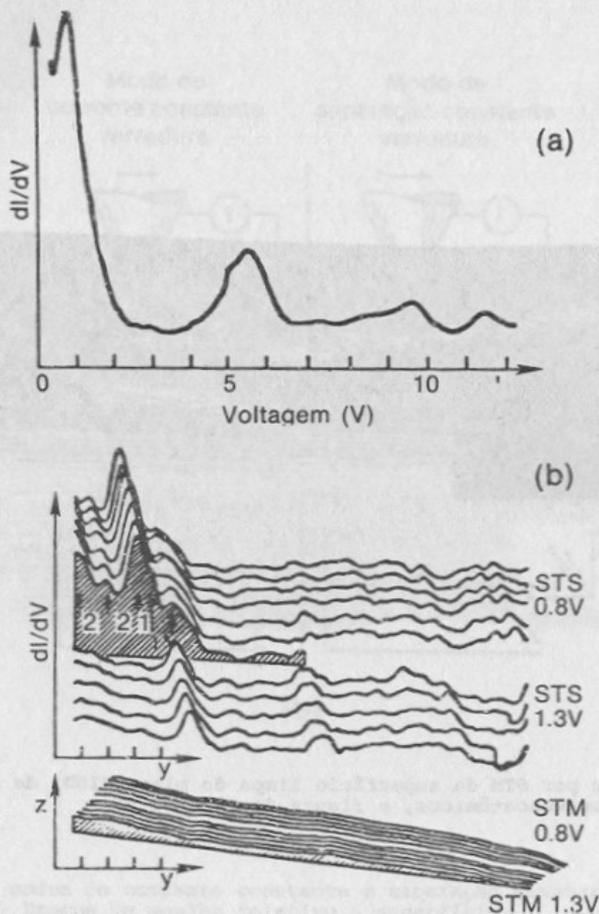


Fig. 4 A imagem por STS de uma superfície Ni encoberta parcialmente por NiO. O pico característico de NiO se situa em 0,8 V. A imagem por STM não detecta NiO (2).

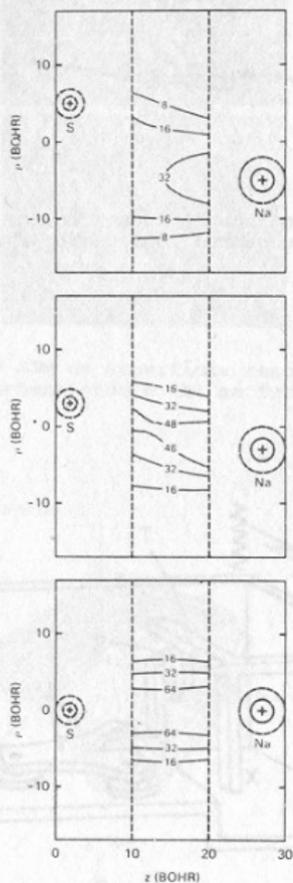


Fig. 5 Os mapas de contorno de densidades de corrente no caso de adâto de S. sobre o eletrodo à esquerda e adâto de Na sobre o eletrodo à direita (os dois eletrodos na forma de geléia i. e. sem estrutura) (3).

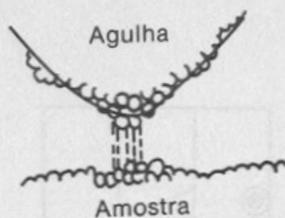


Fig. 6 Contorno geométrico (suave) de uma agulha com raio de curvatura de 1000 \AA , e o contorno real devido a rugosidade e contorno de átomos (4).

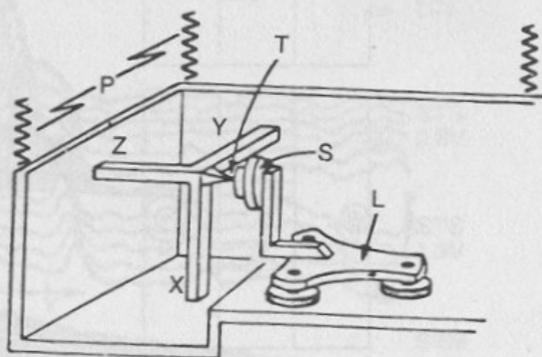


Fig. 7 O posicionador fino utilizando o tripé piezoelétrico (2).

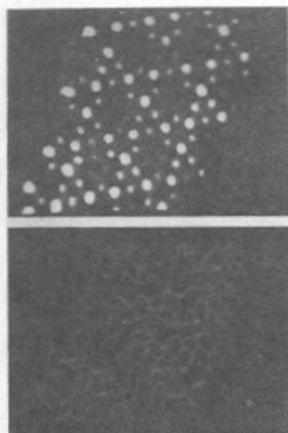


Fig. 8 As imagens por STM de superfície reconstruída 7x7 de Si (a) com modulação de intensidade e (b) na forma normal de traços de varredura (4).

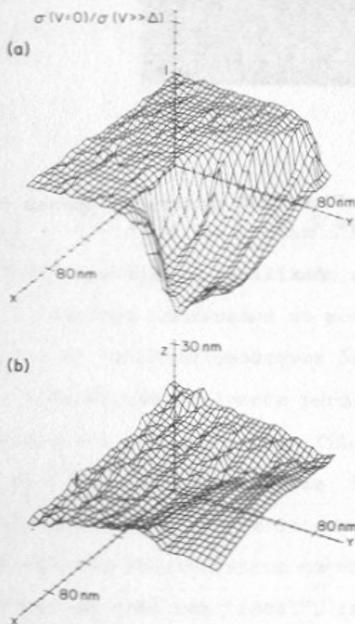


Fig. 9 (a) A imagem STS da condutividade de uma amostra supercondutora de Nb_3Sn mostrando uma região normal; (b) Imagem por STM mostrando a topografia (3).

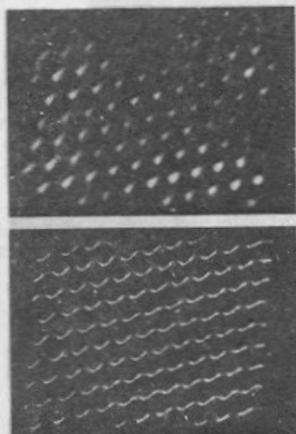


Fig. 10 A superfície de grafite HOPG mostrando apenas os átomos ocupando os sítios de tipo 2 (4).